Journal für praktische Chemie

N. F. Band 142, Heft 11—12 **28. Juni 1935**

Am 28. Juni vollendet der Verleger dieses Journals

Herr Hofrat Dr. phil. h. c. Arthur Meiner

sein siebzigstes Lebensjahr

Seitdem Arthur Meiner am 1. Juni 1890 den damals sehr bescheidenen Verlag Johann Ambrosius Barth übernahm, ist er unermüdlich und mit bestem Erfolg bestrebt gewesen, die Naturwissenschaften, die Medizin, die Psychologie und die Vorgeschichte durch Herausgabe von bedeutsamen Zeitschriften und Einzelwerken zu pflegen und zu fördern.

Wir Chemiker danken dem Jubilar ganz besonders dafür, daß er das altberühmte

Journal für praktische Chemie

erfolgreich betreut und auch in schwersten Zeiten durchgehalten hat. Ist es doch eine Notwendigkeit für die deutsche chemisch-wissenschaftliche Literatur, daß neben den Vereinsorganen und neben den Zeitschriften, die den Gesellschaften gehören, auch solche Zeitschriften gedeihen, deren Schriftleitungen von Rücksichten aller Art frei sind.

Wir wünschen dem verdienstvollen Manne, der mit an der Spitze des deutschen wissenschaftlichen Verlages steht, noch manches Jahr glückhaften Schaffens zur Förderung der Weltgeltung der deutschen Wissenschaft.

Besitzt doch gerade in der gegenwärtigen Zeit der Wahlspruch des Verlages

Ex umbra in solem

volle Geltung.

Die Herausgeber des Journals für praktische Chemie

J. Bredt, A. Darapsky, H. Meerwein
P. Pfeiffer, B. Rassow

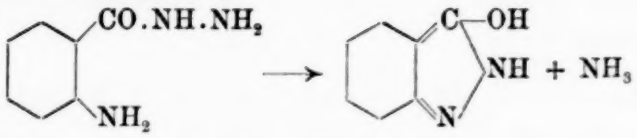
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Zur Kenntnis der Ringsysteme mit Para-Bindung, II[1])

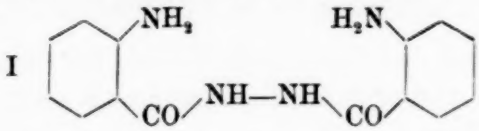
Von **Gustav Heller** und **Richard Ebeling**

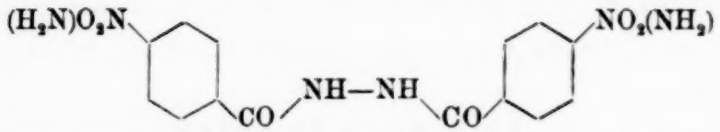
(Eingegangen am 24. April 1935)

Thode[2]) hatte angenommen, daß die durch Erhitzen von o-Aminobenzhydrazid entstehende Verbindung, die er als Benzisopyrazolon (3-Oxyindazol) bezeichnete, durch Abspaltung von Ammoniak entstanden sei.



G. Heller und Reichardt[3]) fanden dagegen, daß das Kondensationsprodukt nicht durch Ammoniakabspaltung, sondern durch Eliminierung von Hydrazin aus 2 Molekülen Hydrazid entsteht und Bis(anthranilsäure)hydrazid I ist.





Unter diesen Umständen war es angezeigt, die Substanz, welche Heller und Gottfried[1]) beim Erhitzen von p-Aminobenzoesäurehydrazid erhalten und als p-Benzoisopyrazolon be-

[1]) 1. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **111**, 368 (1925).
[2]) Dies. Journ. [2] **69**, 92 (1904).
[3]) Dies. Journ. [2] **118**, 146 (1927).

zeichnet hatten, einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen, wobei sich ergab, daß bei ihrer Bildung gleichfalls nicht Ammoniak, sondern aus 2 Molekülen Hydrazid Hydrazin abgespalten wird. Das entsprechende p-Dinitrobenzoesäurehydrazid II ist von Curtius und Trachmann[1]) dargestellt worden und seine Reduktion zur Diaminoverbindung, die allerdings nur bei vorsichtigem Arbeiten mit kleinen Mengen in der gewünschten Weise verlief, lieferte eine mit dem beschriebenen sogenannten p-Benzoisopyrazolon identische Substanz.

Zur weiteren Charakterisierung wurde noch die Acetylverbindung dargestellt, die sich ebenfalls mit der früher erhaltenen gleich erwies. Zu erwähnen ist, daß die Substanz sich in Essigsäureanhydrid auch in der Hitze nicht löst und die Acetylierung ohne sichtbare Veränderung vor sich geht.

Damit dürften die Angaben über die Entstehung von ringförmigen Gebilden mit para-Verkettung bei aromatischen Substanzen nach den alten Methoden mit großer Vorsicht aufzunehmen sein und wohl meist Kondensationsprodukte aus zwei oder mehreren Molekülen vorliegen.

Insbesondere ist das p-Dihydroindol, das nach der Untersuchung von v. Braun und Gawrilow[2]) sich aus p-Aminophenäthylchlorid bilden soll, zu streichen, wie sich aus einer eingehenden Untersuchung von E. Ferber[3]) ergibt.

Beschreibung der Versuche

Zur Erzänzung der unvollständigen Literaturangaben sei mitgeteilt, daß p-Nitrobenzhydrazid vorteilhaft durch Erhitzen von 5 g p-Nitrobenzoesäuremethylester, 5 g Hydrazinhydrat und 15 ccm absoluten Alkohol dargestellt wird; die Ausbeute betrug 90 % d. Th.

Der aus je 2 g p-Nitrobenzhydrazid mit 1,5 g Acetessigester und 5 g 96-prozent. Alkohol durch $^1/_2$-stündiges Erhitzen erhaltene und aus Alkohol krystallisierte p-Nitrobenzoylhydrazinacetessigester bildet aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 115°; Ausbeute 74 % d. Th.

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 177 (1895).
[2]) Ber. **45**, 1274 (1912).
[3]) Ber. **62**, 183 (1929).

Bis(p-Nitrobenzoyl)hydrazid wird zweckmäßig durch $^1/_2$-stündiges Erhitzen von je 1 g Acetessigesterverbindung in Reagenzgläsern auf 170—175° dargestellt. Die erkaltete, feste Masse wurde mit Alkohol verrührt, mehrmals damit extrahiert und der Rückstand aus viel Eisessig krystallisiert. Erhalten wurden 6,3 g aus 20,9 g Acetessigesterverbindung. Schmp. 283°.

Bis(p-aminobenzoyl)hydrazid

Die Reduktion erfolgt nicht glatt, und man darf nicht mehr als 0,1—0,2 g mit etwa 20 Teilen Eisessig auf dem Wasserbade erhitzen; nach 10 Minuten gibt man nach und nach Zinkstaub zu, erwärmt weitere 10 Minuten und fügt dann vorsichtig Salzsäure hinzu; es wird unter häufigem Bewegen gerade bis zur Lösung reduziert, filtriert und das abgekühlte Filtrat mit Natriumacetat versetzt. Am nächsten Tage wurden die farblosen Abscheidungen durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und Zugabe von etwas konz. Säure gelöst und das beim Stehen abgeschiedene Salz mit Natriumacetat zerlegt. Es zeigte sich aber, daß die Verbindung so nicht aschefrei zu erhalten war. Das gelang erst nach mehreren Versuchen, als die salzsaure Lösung kalt mit Soda versetzt und alsbald filtriert wurde. Die dann aus Wasser krystallisierte Verbindung schmolz bei 303—4°. (Der von Gottfried angegebene Schmelzpunkt ist zu hoch, wie auch ein vorhandenes Präparat ergab.)

4,616 mg Subst.: 10,45 mg CO_2, 2,19 mg H_2O. — 5,33 mg Subst.: 0,954 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_4$	Ber.	C 62,2	H 5,18	N 20,74
	Gef.	„ 61.73	„ 5,31	„ 20,44

Acetylierung. Das Hydrazid geht auch beim längeren Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid nicht in Lösung. Die mit verdünnter Salzsäure behandelte Substanz zeigt nach dem Trocknen den Schmp. 335° und ließ sich in kleinen Mengen nicht umkrystallisieren.

4,659 mg Subst.: 0,635 ccm N (22°, 750 mm).

$C'_{18}H_{18}O_4N_4$	Ber. N 15,9	Gef. N 15,56

Mitteilung aus dem Organ. und Pharmazeut.-Chem. Institut der Kgl. Ungar. Franz Josef-Universität Szeged (Ungarn)

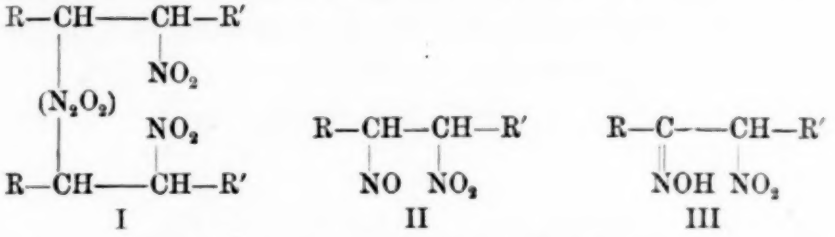
Über eine neue Umwandlung der Pseudonitrosite propenylhaltiger Phenoläther

Eine neue Synthese von α-(Alkoxy-phenyl)-β-nitropropanolen bzw. deren Methyläther

Von **V. Bruckner** und **E. Vinkler**

(Eingegangen am 23. April 1935)

Es wurde zuerst von Wieland[1]) gezeigt, daß gewisse Pseudonitrosite (I) durch längere Einwirkung von siedendem Äthanol — anderen Bisnitrosokörpern gleich — einer tautomeren Umwandlung unterliegen, die über das monomere Produkt (II) zur Bildung des Oxims des entsprechenden Nitroketons (III) (kurz auch „Nitroxim" genannt) führt:

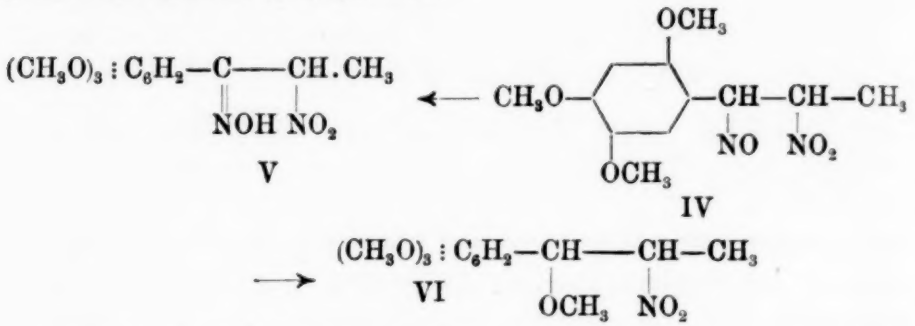


Wir beabsichtigten diese Reaktion bei dem Asaron-pseudonitrosit (IV)[2]) zu realisieren, mußten jedoch feststellen, daß während dem langen Kochen mit Äthanol ein erheblicher Teil des höchst wärmeempfindlichen Pseudo-nitrosits verharzt. Deshalb versuchten wir jene Umlagerung mit dem tiefer siedenden Methanol zu bewirken. Es ließ sich nun feststellen, daß das

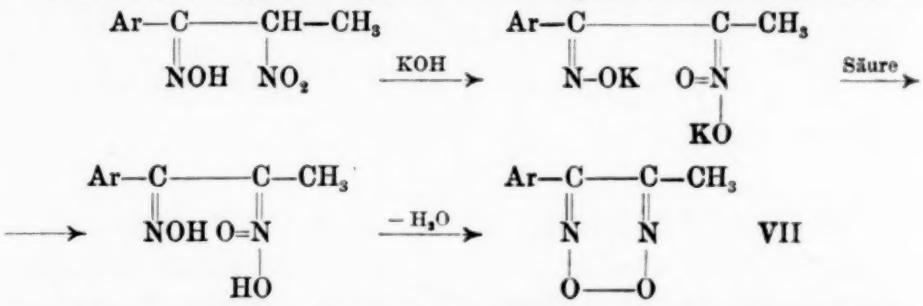
[1]) Ann. Chem. **329**, 232 (1903); vgl. auch H. Wieland u. S. Bloch, Ann. Chem. **340**, 65 (1905).

[2]) Einfachheitshalber wurde das monomere Produkt formuliert. Vgl. hierzu: V. Bruckner, dies. Journ. **138**, 268 (1933).

Asaron-pseudo-nitrosit hierbei in zwei verschiedenen Richtungen reagiert: einerseits wird durch tautomere Umlagerung das Nitroxim (V), andererseits durch einen weitergehenden Eingriff des Methanols der Methyläther des α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanols (VI) gebildet:



Zwar konnten wir das Nitroxim (V) in reinem und krystallinem Zustand nicht gewinnen, doch erhellt seine Entstehung zweifelsohne aus folgendem Versuchsbefund: wird nach beendigter Reaktion der Methylalkohol bei Unterdruck verdampft, so resultiert ein mit Krystallen durchsetztes Öl, dessen öliger Anteil sich in verdünnten Alkalien momentan löst. Aus dieser Lösung scheidet sich nach dem Ansäuern das Glyoximperoxyd des α,β-Diketo-dihydro-asarons(VII) aus. Die Entstehung eines Glyoximperoxyds aus dem entsprechendem Nitroxim wurde schon von Wieland[3]) weitgehend geklärt und folgendermaßen formuliert:



Der krystalline, in wäßrigen Alkalien nicht sofort lösliche Anteil des Rohproduktes bestand aus dem Methyläther des Nitro-propanols (VI).

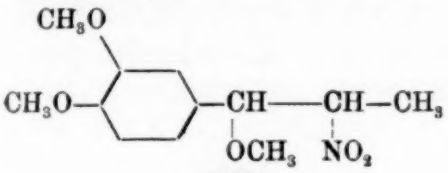
Nun konnte durch absolute methanolische Salzsäure die Reaktion fast gänzlich in die Richtung der Bildung der Methoxy-nitroverbindung verschoben werden und ließ sich somit zur

[3]) Ann. Chem. **329**, 242 (1903).

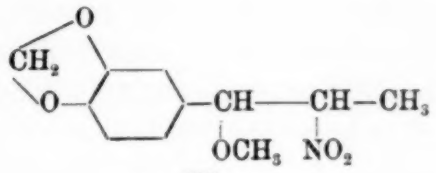
rationellen Darstellung des α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-methyläthers (VI) auswerten.

Da einige α-(Alkoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-methyläther, denen auch Verbindung VI angehört, bei der Synthese spasmolytisch wirkender Isochinolinbasen vom Papaverintyp neuerlich eine erhöhte präparative Bedeutung erlangten[4]), dehnten wir unsere Untersuchungen auch auf die Pseudo-nitrosite des Methyl-isoeugenols und des Isosafrols aus. Wohl gibt es zur Synthese des α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-methyläthers (VIII) und des α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-nitro-propanol-methyläthers (IX) schon einen gut gangbaren Weg, der von Rosenmund[5]) entdeckt wurde, doch wäre die Darstellung über die Pseudo-nitrosite im Falle guter Ausbeuten der Rosenmundschen Synthese vorzuziehen, da letztere viel teuerere Ausgangssubstanzen (Aldehyd und Nitroäthan) benötigt.

Durch Kochen mit Methanol erfolgte in der Tat auch bei den Pseudo-nitrositen des Methyl-isoeugenols und des Isosafrols eine tautomere Umwandlung, doch konnte die Bildung eines Methoxy-nitroderivates (VIII bzw. IX) nicht beobachtet werden. Hingegen konnten wir die entsprechenden Nitroxime (X u. XI) in krystalliner Form fassen. Ihre alkalischen Lösungen lieferten nach dem Ansäuern erwartungsgemäß die entsprechenden Glyoximperoxyde (XII u. XIII).



VIII



IX

X $(CH_3O)_2 : C_6H_3-C(=NOH)-CH(NO_2)-CH_3$

XI $(CH_2O_2) : C_6H_3-C(=NOH)-CH(NO_2)-CH_3$

XII $(CH_3O)_2 : C_6H_3-C(=N-O-)=C(-N=)-CH_3$

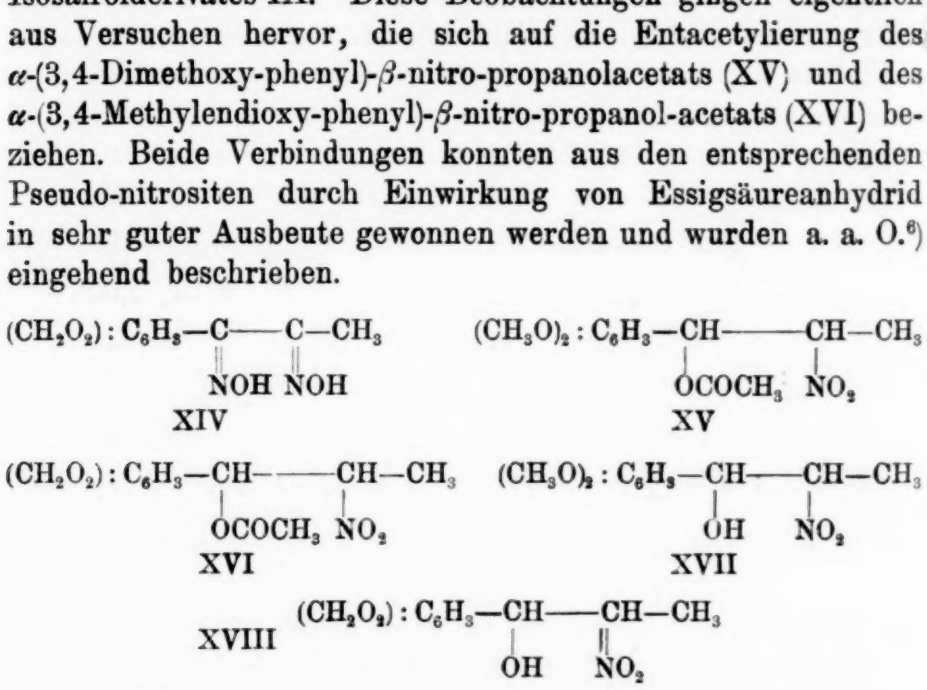
XIII $(CH_2O_2) : C_6H_3-C(=N-O-)=C(-N=)-CH_3$

[4]) Vgl. hierzu: E. Merck (Erf.: O. Wolfes u. A. Dobrowsky), Chem. Zentralbl. **1932**, II, 2847; J. Keimatsu, Chem. Zentralbl. **1934**, I. 550.

[5]) Ber. **46**, 1034 (1913).

Die Reaktion mit methanolischer Salzsäure verlief beim Pseudo-nitrosit des Methyl-isoeugenols normal, d. h. es entstand unter lebhafter Gasentwicklung — (sekundärer Zerfall der abgespaltenen Untersalpetrigensäure) — in ziemlich guter Ausbeute α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-methyläther (VIII). — Ganz eigentümlich reagierte jedoch das Isosafrol-pseudo-nitrosit mit methanolischer Salzsäure, indem anstatt dem erwarteten Methyläther (IX) α,β-Diketo-α,β-dihydro-isosafrol-glyoxim (XIV) entstand. Es muß demzufolge angenommen werden, daß die methanolische Salzsäure hier nicht nur tautomerisierend, sondern zugleich auch reduzierend wirkt. Die Konstitution von Verbindung XIV wurde — außer durch die Ergebnisse der Elementaranalyse — auch durch ihre Reaktionen (vgl. im Versuchsteil) sichergestellt.

Das anomale Verhalten des Isosafrol-pseudo-nitrosits veranlaßte uns die Bildung der Nitro-propanol-methyläther weiter zu studieren. Dabei stellte sich heraus, daß zur Bildung des Methyl-isoeugenolderivates VIII scheinbar weit günstigere strukturelle Verhältnisse vorliegen, als zur Bildung des analogen Isosafrolderivates IX. Diese Beobachtungen gingen eigentlich aus Versuchen hervor, die sich auf die Entacetylierung des α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanolacetats (XV) und des α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetats (XVI) beziehen. Beide Verbindungen konnten aus den entsprechenden Pseudo-nitrositen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in sehr guter Ausbeute gewonnen werden und wurden a. a. O.[6]) eingehend beschrieben.



[6]) V. Bruckner, Ann. Chem., im Druck befindlich.

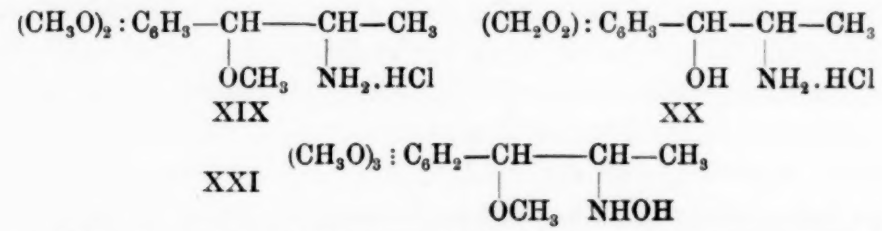
Wird das Acetat XV mit 1—2-prozent. absoluter methanolischer Salzsäure gekocht, entsteht der entsprechende Methyläther (VIII). Somit scheint es auf erstem Blick plausibel, daß in der ersten Phase eine Entacetylierung stattfindet, die zum α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol (XVII) führt, das sofort veräthert wird. Mit dieser Annahme könnten wir aber folgenden Versuchsbefund kaum vereinbaren: läßt man nämlich eine 65 % Wasser enthaltende, wäßrig-methanolische Salzsäure (2-prozent.) auf das Acetat XV einwirken, entsteht wiederum der Methyläther des entsprechenden Nitro-propanols (VIII), obwohl die Verhältnisse zur Bildung eines Äthers überaus ungünstig waren. Es wird weiter unten gezeigt, daß die Bildung des Methyläthers tatsächlich nicht über das Nitro-propanol (XVII) vor sich geht.

Setzt man sich nun das Ziel, durch Entacetylierung des Acetats XV den entsprechenden Nitro-alkohol (XVII) darzustellen, muß unbedingt eine saure Hydrolyse beibehalten werden, da Alkalien eine weitgehende Umwandlung des Acetats hervorrufen[6]). In der Tat konnte die Verseifung in saurem Medium (wäßrig-acetonische Salzsäure) mit höchst befriedigender Ausbeute bewirkt werden. — Der so gewonnene Nitroalkohol (XVII) zeigte ein passives Verhalten gegenüber wäßrig-methanolischer Salzsäure, die Entstehung des Methyläthers VIII konnte nicht beobachtet werden. Letzteres Versuchsergebnis läßt darauf schließen, daß die Bildung des Methyläthers VIII aus dem Acetat XV nicht mit der intermediären Bildung des Nitropropanols XVII in Zusammenhang steht, sondern daß bei dieser Reaktion die Acetylgruppe eine scheinbar wichtige Rolle spielt.

Andere Verhältnisse wurden beim Acetat XVI, d. h. beim analogen Isosafrolderivat, angetroffen. Erstens stellte sich heraus, daß in dieser Verbindung die Acetylgruppe eine verhältnismäßig große Säurebeständigkeit besitzt; eine Entacetylierung konnte unter denselben Versuchsbedingungen, die beim analogen Methyl-isoeugenolderivat (XV) zum Ziele führten, nicht bewirkt werden. Weiterhin wurde gefunden, daß durch 2-prozent. abs. methanolische Salzsäure nicht der Methyläther des α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-nitro-propanols (IX) entsteht, sondern nur eine einfache Entacetylierung stattfindet, die zum Nitro-propanol XVIII führt.

Gelegentlich anderer Untersuchungen wies einer von uns[7]) darauf hin, daß analoge Derivate des Methylisoeugenols und Isosafrols in ihren Reaktionsfähigkeiten oft nennenswerte graduelle Unterschiede aufweisen. Aus den oben wiedergegebenen neuen Versuchsbefunden wird es nun offensichtlich, daß die Unterschiede nicht nur gradueller, sondern auch prinzipieller Art sind. Daraus darf man schließen, daß eine Methylendioxygruppe und zwei Methoxylgruppen gleicher Stellung den Charakter des Arylrestes bisweilen in grundsätzlich verschiedener Art beeinflussen, daß also in dem Charakter dieser Substituenten ein weit größerer Unterschied besteht, wie allgemein angenommen wird.

Vollständigkeitshalber haben wir die Nitroverbindungen VI, VIII und XVIII zu reduzieren versucht. Dies war bei Verbindung XVIII zur Konstitutionsaufklärung nötig, da unsere Bestrebungen, sie in analysenreinen Zustand zu bringen, ohne Erfolg blieben, das Rohprodukt aber in seinen physikalischen Eigenschaften und nach den Ergebnissen der Elementaranalyse dem Methyläther IX recht nahe stand. (Näheres vgl. im Versuchsteil.)



Bei der elektrolytischen Reduktion entstanden aus den entsprechenden Nitroverbindungen (VI, VIII und XVIII) das Chlorhydrat des α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-amino-propanol-methyläthers (XIX) bzw. des α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-amino-propanols (XX), weiterhin der α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-β-hydroxylamino-propanol-methyläther (XXI).

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche*)

Einwirkung von siedendem Methanol auf Asaron-pseudo-nitrosit. a) α,β-Diketo-α,β-dihydro-asaron-

[7]) Vgl. Fußnote 6.

*) Teilweise mitbearbeitet von V. Kardos. Ungar. Pat. angemeldet.

glyoximperoxyd (VII; Ar = 2,4,5-Tri-methoxy-phenyl-). 5 g sehr fein zerriebenes Asaron-pseudo-nitrosit[8]) wurden in 150 ccm lebhaft siedendem Methanol portionsweise gelöst. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein rötlichgelbes Öl zurück, aus dem nach 3—4-tägigem Stehen im Eisschrank sich wenig Krystalle ausschieden. Da Krystallisationsversuche mit dem Rohprodukt mißlangen, wurde es mit kalter, 10-prozent. Natronlauge innig verrührt und nach Abgießen der klaren Lösung die Operation einigemal wiederholt. Dabei ging ein erheblicher Teil des Rohproduktes in Lösung, wobei der unlösliche Anteil als gelbliches Krystallpulver zurückblieb. Aus der Lösung schied sich nach dem Ansäuern in reichlicher Menge ein gelblicher, flockiger Niederschlag aus, der in Alkalien unlöslich ist. Er lieferte aus Methanol lange, farblose Nadeln vom Schmp. 155°. Eine Mischprobe mit α,β-Diketo-α,β-dihydro-asaron-glyoximperoxyd anderer Darstellungsart (Schmelzpunkt 149°)[8]) ergab keine Schmelzpunktsdepression.

3,653, 5,314 mg Subst.: 7,27, 10,599 mg CO_2, 1,844, 2,624 mg H_2O.

$C_{12}H_{14}O_5N_2$	Ber. C 54,11	H 5,30	
	Gef. „ 54,28, 54,39	„ 5,65, 5,53	

b) Das in verdünnter Natronlauge nicht sofort lösliche Krystallpulver, sowie die durch längeres Kühlen aus dem öligen Rohprodukt ausgeschiedenen Krystalle bestanden aus dem α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-methyläther (VI). Aus wäßrigem Äthanol, nachher aus Methanol umgelöst flache, farblose Nadeln vom Schmp. 118°.

4,415 mg Subst.: 8,87 mg CO_2, 2,661 mg H_2O. — 5,543 mg Subst.: 0,230 ccm N (21,2°, 748 mm). — 5,190 mg Subst.: 13,15 ccm n/30-$Na_2S_2O_3$.

$C_{13}H_{19}O_6N$	Ber. C 54,71	H 6,72	CH_3O 43,67	
	Gef. „ 54,79	„ 6,74	„ 43,69	

α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-methyläther (VI). Eine Aufschlämmung von 4 g Asaron-pseudonitrosit in einem Gemisch von 30 ccm Methanol und 15 ccm konz. Salzsäure wurde zeitweise solange in ein 65°-Wasserbad getaucht, bis eine lebhafte Gasentweichung merklich wurde. Die Substanz löste sich binnen kurzem fast vollständig auf und lieferte eine rötlich-braune Lösung, aus der sich beim

[8]) Darstellung: V. Bruckner, dies Journ. 138, 268 (1933).

Abkühlen das Reaktionsprodukt in glänzenden Prismen ausschied. Es konnte durch zweimaliges Umlösen aus wäßrigem Methanol in analysenreinen Zustand gebracht werden. — Eine Umwandlung des Pseudo-nitrosits mit absoluter methanolischer Salzsäure (4—5-prozent.) führte zum selben Produkt. — Schmp. 118°. Eine Mischprobe mit einem Präparat anderer Darstellungsart (vgl. oben) schmolz unverändert bei 118°.

α-Keto-*β*-nitro-*α*,*β*-dihydro-methylisoeugenol-oxim (X). 12 g fein zerriebenes Methyl-isoeugenol-pseudo-nitrosit wurden in 160 ccm lebhaft siedendem Methanol portionsweise gelöst. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bei Unterdruck blieb ein dickflüssiges Öl zurück, das in wenig warmem Benzol gelöst wurde. Nach längerem Stehen dieser Lösung im Eisschrank schied sich das Nitroxim krystallin aus. Aus Benzol oder wäßrigem Methanol (1 : 1) fast weiße Prismen, die rasch erhitzt bei 91° unter Zers. schmelzen. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Spielend leicht löslich in verdünnten Alkalien. Säuert man letztere Lösung an, scheidet in reichlicher Menge ein Niederschlag aus, der in Alkalien nicht mehr löslich ist (Glyoximperoxyd). Das Nitroxim konnte wegen seiner Zersetzlichkeit nicht analysenrein erhalten werden.

α-Keto-*β*-nitro-*α*,*β*-dihydro-isosafrol-oxim (XI). In 130 ccm lebhaft siedendem Methanol wurden 8 g Isosafrol-pseudo-nitrosit portionsweise gelöst. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein Öl zurück, das bald erstarrte. Das mit kaltem Benzol gewaschene krystalline Rohprodukt wog 5 g. Wegen seiner Zersetzlichkeit bot seine Reinigung Schwierigkeiten. Aus Benzol kleine, fast farblose Nadeln, die rasch erhitzt bei 122° unter Zers. schmolzen.

4,655, 4,450 mg Subst.: 8,660, 8,275 mg CO_2, 1,86, 1,70 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_5N_2$	Ber.	C 50,42	H 4,20
	Gef.	„ 50,73, 50,71	„ 4,47, 4,27

Die Substanz löst sich spielend leicht in verdünnten Alkalien. Säuert man diese Lösung an, scheidet ein alkaliunlöslicher Niederschlag (Glyoximperoxyd) aus.

α,*β*-Diketo-*α*,*β*-dihydro-isosafrol-dioxim (XIV). Eine Aufschlämmung von 10 g Isosafrol-pseudo-nitrosit in 80 ccm 4—5-prozent. methanolischer Salzsäure wurde solange gelinde

gekocht, bis die Hauptmenge der Substanz in Lösung ging. Ein Entweichen nitroser Gase konnte nicht beobachtet werden. Das rötlich-braune Filtrat wurde bei Unterdruck bis auf ein Drittel seines Volums eingeengt und im Eisschrank stehen gelassen. Das Dioxim schied in Form langer Nadeln aus, die sich aus Methanol umlösen ließen. Farblose Nadeln vom Schmp. 206—207° unter Zers.

4,195 mg Subst.: 8,37 mg CO_2, 1,59 mg H_2O. — 6,745 mg Subst.: 0,747 ccm N (25°, 750 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_2$	Ber.	C 54,04	H 4,54	N 12,61
	Gef.	„ 54,42	„ 4,24	„ 12,58

Die Substanz löst sich in wäßrigen Alkalien spielend leicht. Wird die Lösung angesäuert, scheidet die unveränderte Ausgangssubstanz wiederum aus (Unterschied von Nitroxim). Das Filtrat der mit verdünnter Schwefelsäure kurz aufgekochten Substanz reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte sehr energisch (Abspaltung von Hydroxylamin).

α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-methyläther (VIII). a) Aus Methyl-isoeugenol-pseudo-nitrosit: Eine Aufschlämmung von 24 g Methyl-isoeugenol-pseudo-nitrosit in 100 ccm 1,9-prozent. methanolischer Salzsäure wurde solange gelinde gekocht (Wasserbad von 70°), bis keine nitrosen Gase mehr entwichen und die Substanz fast gänzlich in Lösung ging. Aus dem Filtrat schieden im Eisschrank in Form großer, farbloser Prismen 9 g Substanz aus. Aus der eingeengten Mutterlauge konnten noch weitere Mengen herausgewonnen werden, so daß die Gesamtausbeute auf rund 55% d. Th. stieg. Farblose kleine Prismen aus wäßrigem Methanol (1:3). Schmp. 119°.

4,383 mg Subst.: 9,060 mg CO_2, 2,608 mg H_2O. — 4,305 mg Subst.: 9,13 ccm n/30-$Na_2S_2O_3$.

$C_9H_8O_2N(OCH_3)_3$	Ber.	C 56,44	H 6,72	CH_3O 36,48
		„ 56,38	„ 6,66	„ 36,55

b) Aus α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetat (XV) durch Einwirkung von absoluter methanolischer Salzsäure: 2 g des Acetats wurden in 75 ccm 1-prozent. absoluter methanolischer Salzsäure gelöst und die Lösung 1 Stunde rückfließend gekocht. Nach 12-stündigem Stehen schied auf

vorsichtigem Wasserzusatz ein aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Farblose, kleine Prismen aus Alkohol vom Schmp. 119°. Eine Mischprobe mit einem Präparat gewonnen nach a) zeigte denselben Schmelzpunkt.

5,085 mg Subst.: 10,535 mg CO_2, 3,011 mg H_2O.

$C_{12}H_{17}O_5N$ Ber. C 56,44 H 6,72 Gef. C 56,50 H 6,63

c) Aus α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetat (XV) durch Einwirkung von wäßrig-methanolischer Salzsäure: 2 g des Acetats wurden in 40 ccm Methanol gelöst, die Lösung mit 75 ccm 2-prozent. Salzsäure versetzt und 1 Stunde rückfließend gekocht. Während eines 12-stündigen Stehens im Eisschrank schieden reichlich Krystalle des Methyläthers aus. Durch Ausäthern der Mutterlauge konnten weitere Mengen herausgewonnen werden. — Das aus Benzol-Ligroin (1 : 1) umgelöste Produkt schmolz bei 119°. Seine Mischproben mit den unter a) und b) gewonnenen Produkten schmolzen unverändert bei 119°.

4,555 mg Subst.: 9,455 mg CO_2, 2,787 mg H_2O.

$C_{12}H_{17}O_5N$ Ber. C 56,44 H 6,72 Gef. C 56,61 H 6,84

α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol (XVII). 15 g des Acetats XV wurden in 220 ccm Aceton gelöst und die Lösung portionsweise — unter stetem Schütteln — mit 375 ccm 3-prozent. Salzsäure versetzt, wobei ein erheblicher Teil der anfangs gelösten Substanz als fein verteilter Niederschlag wiederum ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden rückfließend gekocht; bereits nach 1-stündigem Kochen trat vollständige Lösung ein. Aus der schwach gelblichen Lösung wurde bei schwachem Unterdruck das Aceton abdestilliert, wobei der Nitro-alkohol allmählich zur Ausscheidung gelangte. Man ließ 10 Stunden im Eisschrank stehen und trocknete das mit Wasser gründlich gewaschene und scharf abgesaugte Rohprodukt bei 80°. Die trockene Rohsubstanz wurde mit kaltem Äther digeriert; dadurch konnte ein erheblicher Teil der Verunreinigungen herausgelöst werden. Das so gewonnene, schwach gelbliche, krystalline Produkt wog 11,7 g (91 % d. Th.). Aus wäßrigem Alkohol farblose, weiche Nadeln. Schmelzpunkt wegen Zersetzung unscharf: 124—133°. Die Substanz kann auch aus Benzol und Toluol umgelöst werden.

4,515 mg Subst.: 9,105 mg CO_2, 2,510 mg H_2O. — 9,800 mg Subst.: 0,501 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{11}H_{15}O_5N$	Ber.	C 54,77	H 6,27	N 5,81
	Gef.	„ 55,00	„ 6,22	„ 5,81

Kocht man eine Lösung von 2 g Nitro-alkohol in einem Gemisch von 40 ccm Methanol und 75 ccm 3-prozent. Salzsäure, findet man keine Methyläther-Bildung; die Ausgangssubstanz kann unverändert zurückgewonnen werden.

Acetylderivat: Gewonnen aus 1,2 g Nitro-alkohol (XVII) in 4,3 g Pyridin mittels 4 g Acetylchlorid. Aus Methanol weiße Prismen vom Schmp. 98°. Eine Mischprobe mit aus Methyl-isoeugenol-pseudo-nitrosit gewonnenem α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetat[7]) (XV) ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Verhältnismäßige Säurebeständigkeit des α-(3,4-Methylen-dioxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetats (XVI). a) 5 g des obigen Acetats wurden in einem Gemisch von 80 ccm Aceton und 125 ccm 3-prozent. Salzsäure aufgeschlämmt und 4 Stunden rückfließend gekocht. Die klare Lösung wurde nach dem Abkühlen portionsweise mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedene Substanz ließ sich aus Alkohol umlösen. Schmp. 85°. Identisch mit der Ausgangssubstanz (XVI).

b) Je 5 g des Acetats wurden $2^1/_2$ bzw. 5 Stunden mit einem siedenden Gemisch von 100 ccm Aceton und 50 ccm 7-prozent. Salzsäure, ferner 4 Stunden mit einem siedenden Gemisch von 100 ccm Aceton und 25 ccm 20-prozent. Salzsäure behandelt. Bei allen drei Versuchen konnten erhebliche Mengen der unveränderten Ausgangssubstanz zurückgewonnen werden.

α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-nitro-propanol (XVIII). Eine Lösung von 15 g des Acetats XVI in 150 ccm 2-prozent. methanolischer Salzsäure wurde 3 Stunden rückfließend gekocht und dann bei Unterdruck soweit eingeengt, bis die Ausscheidung des öligen Reaktionsproduktes eben ihren Anfang nimmt. Man versetzte den Rückstand im starken Überschuß mit gesättigter Sodalösung, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf und wusch die ätherische Lösung der Reihe nach mit konz. Natriumbisulfitlösung, Sodalösung und Wasser gründlich durch. Nach Verdampfen des Äthers bei Unterdruck

blieb ein Öl von honigartiger Konsistenz und Farbe zurück. Ausbeute 10,5 g (83 % d. Th.). Krystallisationsversuche blieben ohne Erfolg. Die Analyse des Rohproduktes lieferte naturgemäß nur annähernde Werte:

5,195 mg Subst.: 10,35 mg CO_2, 2,44 mg H_2O.

$C_{10}H_{11}O_5N$	Ber.	C 53,31	H 4,93
	Gef.	„ 54,34	„ 5,26
Methyläther ($C_{11}H_{13}O_5N$)	Ber.	„ 55,20	„ 5,48

Da der Methyläther des Nitro-propanols (IX) im Schrifttum als im Vakuum unzersetzt destillierendes gelbes Öl angegeben wird[9]), wurde eine Probe des gewonnenen Produktes bei 3 mm Druck der Destillation unterworfen. Es destillierte zwar zwischen 160° und 170° über, jedoch nur unter erheblicher Zersetzung, die sich besonders in Anwesenheit von Salzsäure sehr stark steigert. In den aufgefangenen Fraktionen konnte Piperonal, im Kolbenrückstand β-Nitro-isosafrol[10]) nachgewiesen werden. Die Elementaranalyse der Fraktionen spricht auch ganz entschieden gegen die Vermutung, daß im gewonnenen Produkt der unzersetzt destillierbare Methyläther vorliege:

Vorlauf: 3,940 mg Subst.: 8,68 mg CO_2, 1,44 mg H_2O.
Gef. C 60,09 H 4,09

Mittellauf: 4,90 mg Subst.: 10,425 mg CO_2, 2,03 mg H_2O.
Gef. C 58,03 H 4,63

Chlorhydrat des α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-amino-propanol-methyläthers (XIX). 5,5 g der Nitroverbindung VIII wurden in einem Gemisch von 80 ccm Eisessig, 80 ccm Alkohol und 6,5 ccm konz. Salzsäure aufgeschlämmt (teilweise Lösung) und mit Anwendung einer rotierender zylindrischen Bleikathode — die vorher mit reinem Elektrolytblei überzogen wurde — elektrolytisch reduziert. Anolyt: 20-prozent. Schwefelsäure. Anode: zylindrisch gebogene Bleiplatte. Stromdichte:

[9]) E. Merck (Erf.: O. Wolfes u. A. Dobrowsky), Chem. Zentralbl. **1932**, II, 2847. Sdp. 185—190° (Vakuum ? mm); J. Keimatsu Chem. Zentralbl. **1934**, I, 550. Sdp. bei 6 mm 165—170°.

[10]) Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 101°. Mischprobe mit einem Präparat gewonnen nach O. Wallach [Ann. Chem. **332**, 331 (1904)] ergab keine Schmelzpunktsdepression.

0,1—0,05 Amp./1 qcm Kathodenfläche. Temp.: 30—50°. Angewandte Strommenge: das Doppelte der theoretischen. — Die im Vakuum eingeengte Kathodenflüssigkeit wurde mit Soda alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieb die freie Base als Öl zurück. Dieser Rückstand wurde in der berechneten Menge 3—4-prozent. methanolischer Salzsäure gelöst und die lauwarme Lösung solange mit lauwarmen Äther versetzt, bis eine bleibende, schwache Trübung entstand. Nach längerem Stehen im Eisschrank schieden in Form radial zusammengewachsener Nadeln reichlich Krystalle des Chlorhydrats aus. Sie wurden aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umgelöst. Farblose Nadeln vom Schmp. 180°.

5,333 mg Subst.: 10,760 mg CO_2, 3,845 mg H_2O.

$C_{12}H_{19}O_3N.HCl$	Ber. C 55,06	H 7,64
	Gef. „ 55,06	„ 8,07

Die Substanz ist in Wasser spielend leicht löslich. Aus der wäßrigen Lösung fällt Silbernitrat Chlorsilber, Pikrinsäure das gelbe Pikrat aus; letzteres ist in Wasser ziemlich löslich.

α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-*β*-amino-propanol-chlorhydrat (XX). 10,5 g der öligen Nitroverbindung XVIII wurden in einem Gemisch von 140 ccm Alkohol, 70 ccm Eisessig und 8 ccm konz. Salzsäure gelöst und — wie voranstehend angegeben — der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Stromdichte: 0,07 Amp/1 qcm Kathodenfläche. Temperatur: 50—55°. Verbrauchte Strommenge: das 2,5-fache der theoretischen. Nach Durchleiten der theoretischen Strommenge wurde das Katholyt nochmals mit 8 ccm konz. Salzsäure versetzt. — Die bei Unterdruck bis auf 50 ccm eingeengte Kathodenflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, stark sodaalkalisch gemacht und mit Chloroform wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum blieb die freie Base in Form eines dickflüssigen Öles (7,5 g) zurück. Dieses wurde in 36 ccm n-Salzsäure gelöst und das klare Filtrat im Vakuum bei höchstens 40° eingedampft. Es resultierte ein dickes, fadenziehendes Öl, das aus einem Gemisch von Aceton und Äther reichlich Krystalle des Chlorhydrats lieferte. Sie wurden aus einem Gemisch von

Alkohol und Äther umgelöst. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 195—196° unter Zers.

4,360, 4,950 mg Subst.: 8,25, 9,45 mg CO_2, 2,33, 2,77 mg H_2O.

$C_{11}H_{15}O_3N.HCl$	Ber.	C 51,82	H 6,09
	Gef.	„ 51,61, 52,07	„ 5,98, 6,26

Die Substanz ist in Aceton kaum, in heißem Alkohol schwer, in Wasser spielend leicht löslich.

α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-*β*-hydroxylamino-propanol-methyläther (XXI). 4 g der Nitroverbindung VI wurden in einem Gemisch von 20 ccm Eisessig, 70 ccm Alkohol und 5 ccm konz. Salzsäure gelöst und die Lösung der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Kathode: aus technischem Blei bereitete Bleiplatte. Anode: zylindrisch gebogene Bleiplatte. Anolyt: 20-prozent. Schwefelsäure. Stromdichte: 0,07 Amp/1 qcm Kathodenfläche. Temp.: 30—40°. Strommenge: das Doppelte der berechneten. Während des Prozesses wurde die Kathodenflüssigkeit stark gerührt. Die erhaltene Lösung wurde mit einer konz. wäßrigen Lösung von 8 g Natriumacetat versetzt, nachher im Vakuum eingeengt und sodaalkalisch gemacht. Der chloroformige Auszug hinterließ nach Vertreiben des Lösungsmittels einen öligen Rückstand, der aus Alkohol krystallisiert werden konnte. Farblose kleine Nadeln vom Schmp. 128°.

4,445 mg Subst.: 9,368 mg CO_2, 3,118 mg H_2O.

$C_{13}H_{21}O_5N$	Ber.	C 57,56	H 7,74
	Gef.	„ 57,48	„ 7,85

Die Substanz ist in Wasser kaum, in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich. Sie reduziert Fehlingsche Lösung sehr energisch.

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

Über die Verseifung substituierter Benzanilide

Von **Fritz Asinger**

(Eingegangen am 2. Mai 1935)

In vorliegender Arbeit wurde der Einfluß von Substituenten auf die Geschwindigkeit der Spaltung von Benzanilid bei der Behandlung mit methylalkoholischer Kalilauge untersucht, und zwar schien es von Interesse, sowohl im Anilinkern als auch im Benzoesäurekern substituierte Benzanilide zu prüfen, um so ein Bild über das Verhalten der Amino- bzw. Carbonylfunktion gegenüber Substituenten bei der Verseifung zu erhalten.

Untersucht wurden vorläufig nur tribromsubstituierte Benzanilide, und in diesen wurden die Bromatome wieder speziell angeordnet, nämlich in 2,4,6- oder 3,4,5-Stellung zur Carbonyl- bzw. Aminogruppe. Die Auswahl dieser Stellungen wurde deshalb so getroffen, um festzustellen, ob eine sterische Hinderung im Sinne V. Meyers [wie bei der Verseifung der 2,6-disubstituierten Benzoesäureester[1])] zu beobachten ist oder nicht, da in den ersteren Derivaten die o,o′-Stellung zu beiden Funktionen besetzt ist und in letzteren keine ortho-Substitution vorliegt.

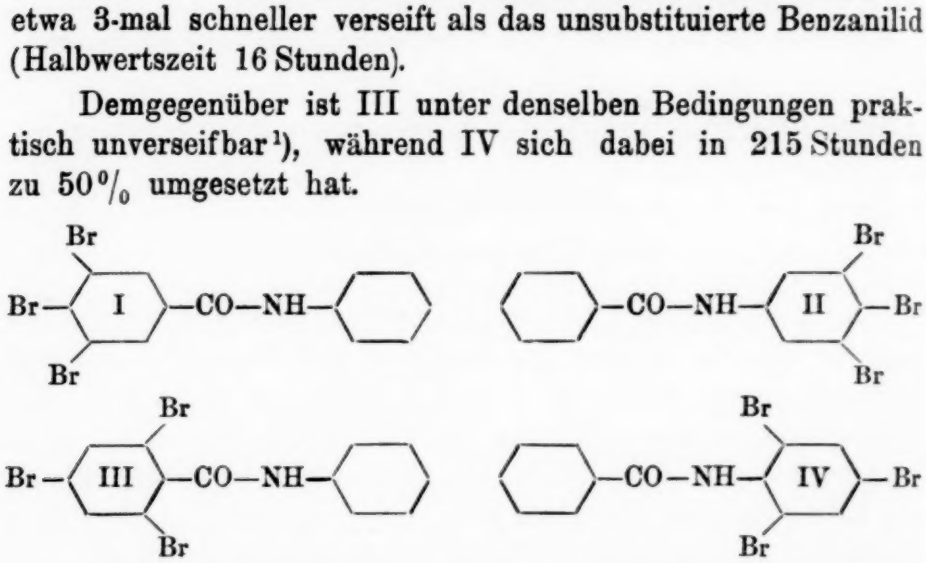
Es hat sich nun gezeigt, daß bei in o,o′-Stellung substituierten Benzaniliden der typische Fall von sterischer Hinderung auftritt, besonders dann, wenn die Substituenten im Benzoesäurekern angeordnet sind.

Während die in beiden Kernen in 3,4,5-Stellung substituierten Benzanilide I und II rascher verseifen als das unsubstituierte Produkt, sind die in 2,4,6-Stellung besetzten Deri-

[1]) Meyer u. Sudborough, Ber. 27, 1585 (1894); Meyer, Ber. 27, 511 (1894); Ber. 28, 1259 (1895).

vate III und IV in ihrer Verseifung sehr stark gehemmt. Aber auch bei gleicher Stellung der Bromatome, nur bei Verteilung auf verschiedene Kerne machen sich größere Unterschiede bemerkbar. So verseift II (Halbwertszeit 2 Stunden) $2^1/_2$-mal so rasch als I (Halbwertszeit 5 Stunden), während I wieder etwa 3-mal schneller verseift als das unsubstituierte Benzanilid (Halbwertszeit 16 Stunden).

Demgegenüber ist III unter denselben Bedingungen praktisch unverseifbar[1]), während IV sich dabei in 215 Stunden zu 50% umgesetzt hat.



In folgender Tabelle sind die unter gleichen Bedingungen erzielten Halbwertszeiten bei der Spaltung zusammengestellt.

Benzanilidderivat	Zeitdauer des 50-prozent. Umsatzes in Stdn.
Benzoesäure-3,4,5-tribrom-anilid (II) .	2
3,4,5-Tribrom-benzoesäure-anilid (I) .	5
Unsubstituiertes Benzanilid	16
Benzosäure-2,4,6-tribrom-anilid (IV) .	215
2,4,6-Tribrom-benzoesäure-anilid (III) .	unverseifbar

Es findet hier also keine allgemeine Reaktionshemmung durch negative Substituenten statt, wie etwa bei der Verseifung des Benzalchlorides[2]), sondern die Substituenten beschleunigen den Ablauf der Reaktion, falls sie nicht in 2,6-

[1]) Auch 800-stündiges Kochen hat keinen Einfluß. Erst 48-stündig. Kochen mit einer etwa 30-prozent. Kalilauge in Methanol führt zu einem etwa 40-prozent. Umsatz, wobei aber bereits Zersetzungserscheinungen zu beobachten sind.

[2]) Vgl. F. Asinger u. G. Lock, Monatsh. Chem. 62, 323–343 (1933).

Stellung angeordnet sind, in welchen Stellungen abnorme Reaktionshinderung eintritt.

Eine Deutung dieses Ergebnisses in bezug auf die Substitution im Anilinkern ließe sich dahin geben, daß, da durch die negativen Bromatome die Basizität der Aminogruppe herabgesetzt wird, diese die negative Benzoylgruppe weniger fest gebunden enthält als das unsubstituierte Anilin. Benzoesäure-2,4,6-tribrom-anilid ist, obwohl es noch rascher verseifen sollte als das 3,4,5-Tribromderivat, durch die beiden orthoständigen Bromatome an der Verseifung sterisch behindert, und da in diesem Falle der räumliche Effekt stärker ist, kommt er, allerdings nur in kompensierter Form, zur Messung. Umgekehrt, in bezug auf die Substitution im Benzoesäurekern, ist diese Annahme nicht allgemein anwendbar, da das Brom in 3,4,5-Stellung zur Carbonylgruppe eine Beschleunigung der Verseifung hervorruft, während dieses Benzanilidderivat infolge der jetzt größeren Acidität der Benzoylgruppe (welche ihrerseits wieder das Anilin fester gebunden haben sollte), eine gewisse Hemmung der Verseifung hervorrufen sollte. 2,4,6-Tribrom-benzoesäureanilid ist unter den vorliegenden Bedingungen unverseifbar, eine Tatsache, die mit der obigen Annahme gut im Einklang steht, da eine Addition der räumlichen und nicht räumlichen Effekte eintreten sollte, was hier tatsächlich der Fall zu sein scheint. In nächster Zeit sollen noch einige Disubstitutionsprodukte des Benzanilides in gleicher Hinsicht untersucht werden, und es ist beabsichtigt, diese Untersuchung wieder unter Verteilung der Substituenten auf beide Kerne auf Phenylester der Benzoesäure auszudehnen, da hier infolge Fehlens einer C–N-Bindung andere Ergebnisse erwartet werden.

Die für die im Benzoesäurekern substituierten Benzanilide in größeren Mengen benötigten 2,4,6- und 3,4,5-Tribrombenzosäuren waren bisher nur sehr schwierig und in geringen Quantitäten erhältlich[1]).

---

[1]) Cohen u. Dutt, Journ. Chem. Soc., London **105**, 516 (1914); Meisenheimer, Schmidt u. Schäfer, Ann. Chem. **501**, 149 (1933); Sudborough, Ber. **27**, 513 (1895); Wegscheider, Monatsh. Chem. **18**, 218 (1897); Sudborough, Jakson u. Lloyd, Journ. Chem. Soc., London **71**, 230 (1897).

Rasch, in jeder beliebigen Menge und fast quantitativ, können diese beiden Säuren aus den dazugehörigen Bromtoluolen durch Bromieren in der Hitze zum Benzotribromid und Verseifen dieses mit konz. Schwefelsäure bei etwa 150° erhalten werden.

Während die Bromierung von 3,4,5-Tribrom-toluol bei 200—220° glatt vor sich geht, wird bei dieser Temperatur beim 2,4,6-Tribrom-toluol nur die Benzylbromidstufe leicht gebildet, während bei weiterem Zutropfen von Brom dieses trotz künstlichen Belichtens nicht mehr aufgenommen wird. Bromiert man von Anbeginn nur mit der für die Benzylbromidstufe nötigen Menge Broms bei 200—220°, steigert die Temperatur dann bis auf 250—260° und läßt dann das Brom langsam zutropfen, so wird auch dieses, wenn auch langsamer als bei 3,4,5-Tribrom-toluol, aufgenommen. (Jedenfalls kann man auch hier innerhalb 6 Stunden 100 g 2,4,6-Tribrom-toluol zum Benzotribromid bromieren.) Die obige Tatsache gehört anscheinend auch in das Gebiet der sterischen Hinderung, der in diesem wie auch in vielen anderen Fällen durch Temperaturerhöhung begegnet werden kann.

Neben diesen Säuren gestattet sich auch eine gleichzeitige Gewinnung der sich von ihnen ableitenden bisher ebenfalls sehr schwierig zugänglichen Aldehyde[1]), wenn man die für die Seitenkettenbromierung zu verwendende Brommenge so berechnet, daß damit ein Benzal-Benzotribromidgemisch gebildet wird[2]), das nach dem Verseifen ein durch Sodalösung leicht zu trennendes Gemenge von Aldehyd und Säure liefert.

Methodik der Verseifung

$^1/_{200}$ g-Mol. der zu untersuchenden Substanz wurde in einem Glasschliffkolben mit 50 ccm über Ätzkali destilliertem Methanol und 20 ccm einer Kalilauge, welche darin 2,500 g Ätzkali enthielt, versetzt, der Kolben mit einem Rückflußkühler versehen und so in ein kochendes Wasserbad getaucht, daß das Wasser etwas über der Flüssigkeitsschicht im Verseifungs-

[1]) Blanksma, Chem. Zentralbl. 1912, II, 1964; Fuchs, Monatsh. Chem. 36, 134 (1915).

[2]) Vgl. F. Asinger, dies. Journ. 139, 296 (1934).

kolben stand. Nach beendeter Verseifung wurde der Kolbeninhalt mit 10 ccm einer 20-prozent. Schwefelsäure versetzt und nun, bei im Benzoesäurekern substituierten Aniliden, und beim unsubstituierten Produkt während $1^1/_2$ Stunden Wasserdampf durchgeleitet. Diese Zeitdauer wurde immer eingehalten, um bei einer eventuellen Verseifung während der Destillation immer den gleichen Prozentsatz umzusetzen[1]). Das Destillat wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der Methylalkohol weggekocht und das Anilin durch Titration mit einer Brom–Bromkaliumlösung bestimmt[2]) (Indicator Indigocarmin). Der Bromtiter (50 g Brom im Liter einer normalen Kaliumbromidlösung), wurde gegen eine Anilinsulfatlösung gestellt, die aus 2-mal destilliertem Anilin hergestellt wurde. Bei im Anilinkern substituierten Benzaniliden wurde der Umsatz so bestimmt, daß nach dem Zufügen der verdünnten Schwefelsäure der Kolbeninhalt in 450 ccm Wasser gegossen wurde, wobei das unverseifte Benzanilidderivat und das Tribromanilin ausfielen, während das Kaliumbenzoat in Lösung blieb. Nun wurde durch eine Glasnutsche filtriert, über konz. Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Nach Erreichung der Gewichtskonstanz wurde der Inhalt der Nutsche in Aceton gelöst und ein eventueller Rückstand (bestehend aus Kieselsäure) zurückgewogen und in Rechnung gezogen[3]).

Benzanilid[4])

Präparative Verseifung. 3 g Benzanilid lieferten nach 50-stündigem Kochen mit 6 g Ätzkali in 100 ccm Methanol nach dem Aufarbeiten 4,87 g symmetrisches Tribromanilin vom Schmp. 117°, das sind 97% d. Th. und 1,68 g Benzoesäure vom Schmp. 120°, das sind 90,8% d. Th.

Verseifung. 0,985 g ($^1/_{200}$ Mol.) Benzanilid wurden in 50 ccm Methanol gelöst und mit 20 ccm einer Kalilauge,

[1]) Beim leicht verseifbaren 3,4,5-Tribrom-benzoesäure-anilid wird durch das Abstumpfen der Säure und das Ausfällen des Produktes die Verseifungsgeschwindigkeit so herabgemindert, daß der Mehrverbrauch von Brom in die Fehlergrenze fällt.

[2]) Pamfilow, Ztschr. analyt. Chem. 72, 100 (1927); 75, 87 (1929).

[3]) Ein solcher war nur bei langer Kochdauer (200 Stunden) zu beobachten.

[4]) Herstellung, vgl. Henle, Organ. chem. Praktikum 3. Aufl., S. 80.

welche darin 2,500 g Ätzkali enthielt, versetzt und am Rückfluß gekocht.

Zeit in Stdn.	Umsatz in %
8	27,5 (26,43)
16	50,76 (49,80)
24	62,90 (63,50)
32	71,26 (70,40)
40	81,04 (80,31)
48	87,69 (86,87)

Halbwertszeit: 16 Stunden

2,4,6-Tribrom-benzoesäure-anilid

2,4,6-Tribrom-benzoesäure. 100 g 2,4,6-Tribromtoluol[1]) werden in einem Glasschliffkolben bei 200—220° mit 50 g Brom tropfenweise versetzt. Hernach wird die Temperatur auf 250—260° gesteigert und innerhalb 6—7 Stunden weitere 100 g Brom zutropfen gelassen. Das Bromierungsprodukt wird nun mit 150 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und bei 150° solange verseift, bis keine Brom- oder Bromwasserstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Das teilweise feste Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, worauf die Säure fast farblos ausfällt. Nach dem Umfällen aus Sodalösung erhält man 88 g 2,4,6-Tribrom-benzoesäure vom Schmp. 194°, das sind 80% d. Th.

Das in der ersten Stufe entstehende, bisher nicht beschriebene 2,4,6-Tribrom-benzylbromid destilliert bei 18 mm bei 202° und schmilzt bei 75°. Farblose Nadeln aus Alkohol oder Eisessig.

0,0983 g Subst.: 0,1803 g AgBr (Carius).

$C_7H_4Br_4$ Gef. Br 78,06 Ber. Br 78,39

2,4,6-Tribrom-benzoesäure-anilid

37,1 g ($^1/_{10}$ Mol.) 2,4,6-Tribrom-benzoesäurechlorid[2]) werden in 100 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 18 g Anilin in 100 ccm Benzol versetzt und 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols wird das Roh-

[1]) Vgl. Cohen u. Dutt, Soc. **105**, 516—520 (1914); Neville u. Winter, Ber. **13**, 975 (1880).

[2]) Vgl. Sudborough, Soc. **67**, 596 (1895).

produkt mit verdünnter warmer Salzsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. 40 g Ausbeute, das sind 92% d. Th. Lange farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 237°.

0,0905 g Subst.: 0,1176 g AgBr (Carius). — 8,989 mg Subst.: 0,260 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{13}H_8ONBr_3$	Ber.	Br 55,28		N 3,23	
	Gef.	„ 55,30		„ 3,30	

Präparative Verseifung. 4 g Substanz wurden mit 25 ccm Wasser, 60 ccm Methanol und 30 g Ätzkali in einem Kupferkolben 48 Stunden am Rückfluß erhitzt. Hierauf wurde das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben und mit Bromlösung titriert. Es wurde eine 35-prozent. Umsetzung erzielt. Schmp. des 2,4,6-Tribromanilins 119°. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde filtriert und der tiefrote Filterrückstand aus Alkohol bei Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. 1 g vom Schmp. 230°, das sind 25% d. Th. Mischschmelzpunkt mit 2,4,6-Tribrom-benzoesäure-anilid 234°.

Das Filtrat ergab nach dem Ansäuern und Ausäthern 0,8 g unreiner rot gefärbter 2,4,6-Tribrom-benzoesäure, das sind 24% d. Th. Schmp. 188°.

Verseifung. Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, ist dieses Derivat des Benzanilides unter den für die anderen Derivate angewandten Bedingungen praktisch nicht verseifbar.

3,4,5-Tribrom-benzoesäure-anilid

3,4,5-Tribrom-toluol. Die für dieses Derivat von Cohen und Dutt[1]) angegebene Herstellungsmethode liefert immer chlorhaltige Produkte, weshalb folgender Weg für die Darstellung eingeschlagen wurde.

66 g (1/4 Mol.) 3,5-Dibrom-p-toluidin werden in 200 ccm Eisessig gelöst, mit 120 ccm 48-prozent. Bromwasserstoffsäure versetzt und unter gutem Rühren auf 0 Grad gekühlt. Hierauf setzt man 20 g feingepulvertes Natriumnitrit portionenweise zu und rührt hernach noch 1 Stunde. Nun gießt man das Reaktionsgemisch in ein auf 70° erhitztes Gemenge von 30 g Kupfer (I)-bromid, 20 g Kupferpulver und 100 ccm 48-prozent. Bromwasserstoffsäure, welches vorher 1 1/2 Stunden am Rückfluß

[1]) Cohen u. Dutt, Soc. 105, 516 (1914).

gekocht wurde und erhält dann noch 1 Stunde im Sieden. Das Reaktionsgemisch wird nun auf Eis gegossen, das 3,4,5-Tribrom-toluol und das Kupfer (I)-bromid abgesaugt und der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen. (Dauer etwa 16 Stunden.) Ausbeute 65—67 g, das sind etwa 80% d. Th. Farblose Nädelchen aus Alkohol. Schmp. 90°.

3,4,5-Tribrom-benzoesäure. 33 g 3,4,5-Tribrom-toluol werden bei 200—220° mit 48 g Brom innerhalb einer Stunde versetzt, das Benzotribromid bei 150° mit 75 ccm konz. Schwefelsäure unter lebhaftem Rühren verseift und das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen. Die Säure fällt fast schmelzpunktsrein aus. Ausbeute 33,5 g, das sind 93% d. Th. Nadeln aus Eisessig oder Benzol. Schmp. 240°.

3,4,5-Tribrom-benzoesäure-anilid

Dieses Derivat wurde genau so hergestellt wie beim 2,4,6-Tribrom-benzoesäure-anilid beschrieben wurde. Ausbeute 80% d. Th. Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 220°.

0,0996 g Subst.: 0,1299 g AgBr (Carius). — 17,230 mg Subst.: 0,490 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{13}H_8ONBr_3$	Ber.	Br 55,28	N 3,23
	Gef.	„ 55,50	„ 3,23

Präparative Verseifung. 2,175 g ($^1/_{200}$ Mol.) wurden wie früher mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Dauer 48 Stunden. Es wurde ein 98,9-prozent. Umsatz erzielt. Tribromanilin 1,59 g vom Schmp. 119°, das sind 97,3% d. Th. 3,4,5-Tribrom-benzoesäure 1,75 g vom Schmp. 235°, das sind 97,5% d. Th.

Verseifung. $^1/_{200}$ Mol. Substanz wurde wie bei Benzanilid beschrieben verseift. Erst nach einiger Zeit trat völlige Lösung ein.

Zeit in Stdn.	Umsatz in %
1	11,05
2	20,60 (19,48)
4	40,61
5	50,03
6	57,23 (56,39)
8	72,24

Halbwertszeit: 5 Stunden

Benzoesäure-2,4,6-tribrom-anilid

Dieses wurde in 77-prozent. Ausbeute nach dem Verfahren von Borelli[1]) erhalten. Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 204°.

0,0752 g Subst.: 0,0977 g AgBr (Carius). — 7,699 mg Subst.: 0,223 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{13}H_8ONBr_3$	Ber.	Br 55,28	N 3,23
	Gef.	„ 55,29	„ 3,28

Präparative Verseifung. 3 g Substanz wurden in 50 ccm Methanol gelöst, mit einer Lösung von 6 g Ätzkali in 20 ccm Wasser versetzt und 200 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Verseifung war quantitativ. Es wurden 0,62 g Benzoesäure vom Schmp. 120° erhalten, das sind 73% d. Th. und 2 g Tribromanilin vom Schmp. 117°, das sind 90,1% d. Th.

Verseifung. Diese wurde wie früher durchgeführt.

Zeit in Stdn.	Umsatz in %
120	31,65
215	50,25 (49,80)
240	57,32 (57,81)

Halbwertszeit: 215 Stunden

Benzoesäure-3,4,5-Tribrom-anilid

3,4,5-Tribrom-1-nitrobenzol[2]). 30 g 3,5-Dibrom-p-nitranilin wurden mit 12 g Kaliummetabisulfit fein zerrieben und in 75 ccm rauchende Salpetersäure (d = 1,52) portionenweise eingetragen. Nach 1-stündigem Stehen wurde auf 400 g Eis gegossen und eine Lösung von 30 g Brom und 16 g Kaliumbromid in 40 ccm Wasser zugefügt. Das ausfallende Perbromid wurde nun mit Alkohol und Äther gewaschen, mit 500 ccm Alkohol übergossen und aufgekocht. Nach 2-stündigem Kochen wurde der Alkohol bis auf einen kleinen Rest abdestilliert und der Rückstand aus verdünnter Essigsäure krystallisiert. Ausbeute an reinem 3,4,5-Tribrom-1-nitro-benzol 18 g, das sind 50% d. Th. Schmp. 112°.

Aus der Mutterlauge konnte 3,5-Dibrom-1-nitro-benzol isoliert werden.

---

[1]) Borelli, Gazz. chim. ital. 17, 527 (1887).

[2]) Vgl. Körner, Gazz. chim. ital. 4, 420 (1874).

3,4,5-Tribrom-anilin. 45 g 3,4,5-Tribrom-1-nitro-benzol wurden in 250 ccm 96-prozent. Alkohol in der Hitze gelöst und in 4 Teilen in eine auf 80° erwärmte Lösung von 125 g krystallisiertem Zinn(II)-chlorid und 200 ccm konz. Salzsäure (d = 1,19) eingetragen und noch 1 Stunde erhitzt. Nun wurde in eine eisgekühlte Natronlauge (340 g Ätznatron in 1000 ccm Wasser) unter Rühren eingetragen, das in Körnchen ausfallende Amin filtriert und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 28—30 g vom Schmp. 123°, das sind 69% d. Th.

Benzoesäure-3,4,5-Tribrom-anilid

14 g 3,4,5-Tribrom-anilin wurden in 6 g Dimethylanilin unter Erwärmen gelöst, mit 6,3 g Benzoylchlorid versetzt und 1 Stunde am Wasserbad erhitzt. Die honigartige Schmelze wurde mit 100 ccm verdünnter heißer Salzsäure verrührt, wobei das Produkt bröselig wurde. Nach mehrmaligem Waschen mit verdünnter Salzsäure wurde aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 18,5 g vom Schmp. 210°, das sind 98% d. Th. Farblose glitzernde Kryställchen.

0,0987 g Subst.: 0,1282 g AgBr (Carius). — 13,229 mg Subst.: 0,375 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{13}H_8ONBr_3$	Ber. Br 55,28	N 3,23
	Gef. „ 55,27	„ 3,17

Präparative Verseifung. Diese wurde wie bei den anderen Derivaten durchgeführt und ergab bei 20-stündigem Kochen eine glatte Verseifung zu Benzoesäure und 3,4,5-Tribromanilin vom Schmp. 123°.

Verseifung. Diese wurde ebenfalls wie früher durchgeführt.

Zeit in Stdn.	Umsatz in %
1½	40,37
2	49,50 (50,36)
3	63,36
5	77,80

Halbwertszeit: 2 Stunden

Mitteilung aus dem Organ. und Pharmazeut.-Chem. Institut der Kgl. Ungar. Franz Josef-Universität Szeged (Ungarn)

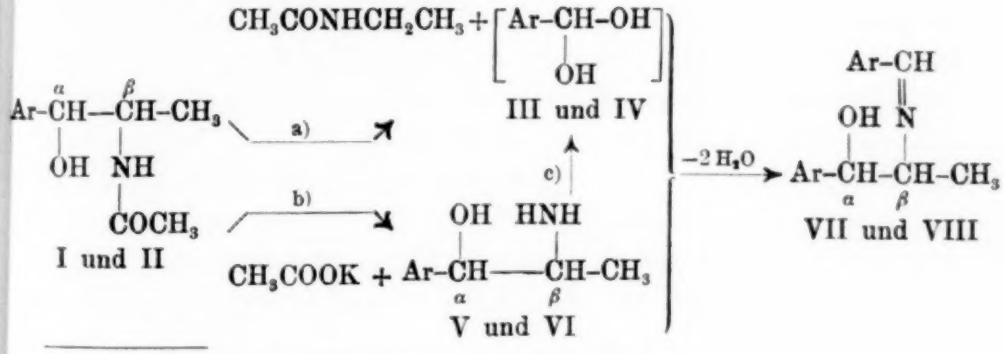
Über die Alkaliempfindlichkeit von α-(Alkoxy-phenyl)-β-amino- und -hydroxyl-amino-propanolen

Von Viktor Bruckner

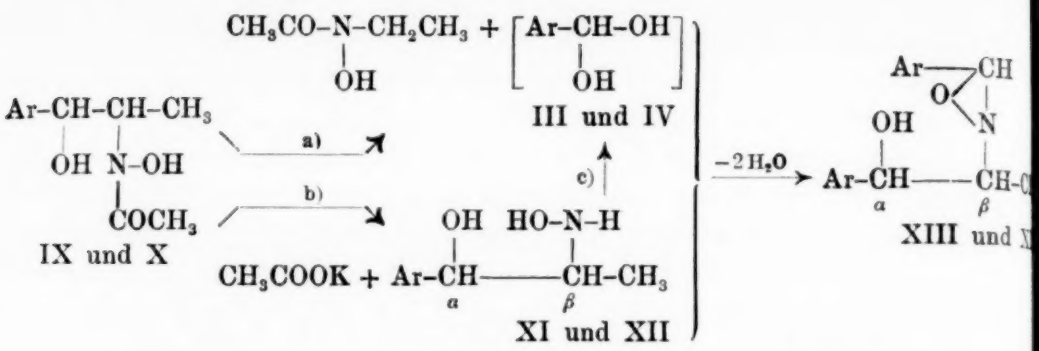
(Eingegangen am 3. Mai 1935)

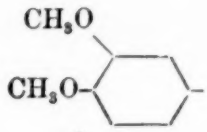
Vor kurzem[1]) gab ich eine einfache Synthese folgender Verbindungen bekannt: α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-(acetyl-amino)-propanol (I), α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-(acetyl-amino)-propanol (II), α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-(N-acetyl-hydroxyl-amino)-propanol (IX) und α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-(N-acetyl-hydroxylamino)-propanol (X). — Gelegentlich anderer Untersuchungen, zu denen ich diese Substanzen heranzog, konnte ich bemerken, daß sie — und noch eher die aus ihnen durch Entacetylierung gewonnenen Amino- (V und VI) bzw. Hydroxylamino- (XI und XII) -propanole durch wäßrig-alkoholische Kalilauge eine eigenartige Umsetzung erleiden, die — meines Wissens nach — bei Verbindungen analogen Typs bisher nicht beobachtet wurde.

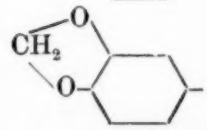
Der Mechanismus dieser Umwandlung kann durch folgende Schemata ausgedrückt werden:



[1]) Ann. Chem. 518 (1935), im Druck befindlich.



Bei I, III, V, VII, IX, XI und XIII ist Ar- = 

Bei II, IV, VI, VIII, X, XII und XIV ist Ar- = 

Das Amino- (I und II) und Hydroxylamino- (IX und X) -derivat wird durch wäßrig-alkoholische Kalilauge in zwei Richtungen — die unabhängig nebeneinander (a und b), oder abhängig nacheinander (b und c) verlaufen — hydrolytisch gespalten. Bei der Aminoverbindung kondensieren sich die Spaltstücke: Aldehyd-hydrat oder Aldehyd (III und IV) und Aryl-alkanol-amin (V und VI) zur entsprechenden Schiffschen Base (VII und VIII). Die Spaltstücke der Hydroxylaminoverbindung: Aldehydhydrat bzw. Aldehyd (III und IV) und Aryl-alkanol-hydroxylamin (XI und XII) vereinigen sich im Sinne der durch Bamberger[2]) klargelegten Reaktion zum entsprechenden Nitronderivat (XIII und XIV).

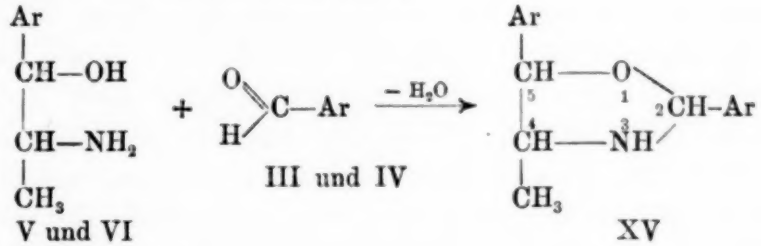
Der oben erörterte Reaktionsverlauf konnte bei den Aminoderivaten folgendermaßen sichergestellt werden: 1. Läßt man 10-prozent. Schwefelsäure auf α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-(acetyl-amino)-propanol (I) in der Siedehitze einwirken, entsteht die schwefelsaure Lösung des α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-aminopropanols (V). Macht man nun die so gewonnene Lösung stark alkalisch, dann beginnt nach geraumer Zeit die allmähliche Ausscheidung desselben krystallinen Produktes, das auch bei der unmittelbaren Einwirkung von Alkali aus dem acetylierten Produkt I entstand, also des α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-(vera-

[2]) Ber. 27, 1556 (1894); Ber. 33, 941 (1900).

tryliden-amino)-propanols (VII). Die alkalische Lösung riecht schwach pyridin-ähnlich; das flüchtige Amin, das bei der alkalischen Einwirkung nach Spaltrichtung c) neben Veratrumaldehyd vermutlich entsteht, konnte man qualitative durch die Waczek-Löfflersche Reaktion[3]) nachweisen. — 2. Macht man die schwefelsaure Lösung des α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-amino-propanols (V) in Gegenwart von eingeführtem Veratrumaldehyd alkalisch, so scheidet sich sofort in reichlicher Menge α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-(veratryliden-amino)-propanol (VII) aus.

Es ist zu betonen, daß bei der alkalischen Einwirkung die Umwandlung der Verbindungen I und V nur sehr langsam verläuft (vgl. Versuche). Da nach Verfahren 2 das Umwandlungsprodukt sehr rasch entsteht, kann behauptet werden, daß nur die hydrolytische Spaltung ein äußerst langsam verlaufender Vorgang ist, während die Kondensation der Spaltstücke fast augenblicklich erfolgt. — Die Alkaliempfindlichkeit der analogen Isosafrolderivate (II und VI) ist noch viel geringer und konnte beim acetylierten Produkt (II) überhaupt nicht nachgewiesen werden. Die entacetylierte Base (VI) lieferte bei der andauernden Einwirkung von wäßrig-alkoholischer Kalilauge auch nur Spuren des Umsetzungsproduktes, obwohl nach Verfahren 2 letzteres (VIII) in reichlicher Menge gewonnen werden konnte.

Was nun die Konstitution der Endprodukte (VII und VIII) betrifft, wären 2 Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: 1. Die Spaltstücke kondensieren sich im oben angegebenen Sinne zu einer Schiffschen Base (VII und VIII). 2. Die Kondensation der Spaltstücke (III, IV und V, VI) erfolgt im Sinne der untenstehenden Gleichung und führt somit zu Tetrahydro-oxazol-derivaten (XV):



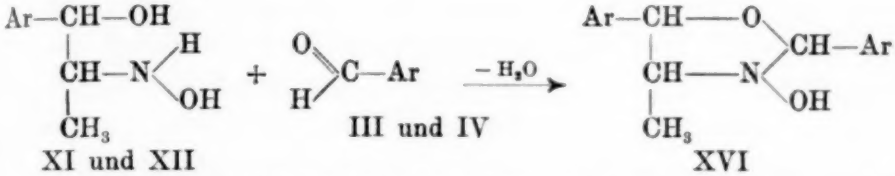
[3]) Monatsh. Chem. 64, 161 (1934).

Da die Endprodukte der alkalischen Umsetzung eine gut ausgeprägte Bromadditionsfähigkeit besitzen, ferner sich in verdünnter Salzsäure nur langsam (VII), oder sehr schwer (VIII) lösen — näheres vgl. im Versuchsteil —, käme eher Formelbild VII und VIII in Betracht. Zur endgültigen Entscheidung der Konstitutionsfrage wurden weitere Versuche in Gang gesetzt.

In ähnlicher Weise konnte nun auch die im alkalischen Medium stattfindende Umwandlung des α-(3,4-Methylendioxyphenyl)-β-(N-acetyl-hydroxylamino)-propanols (X) und des α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-(N-acetyl-hydroxylamino)-propanols (IX) aufgeklärt werden. Wie bei den analogen Aminoderivaten (I und II) verläuft auch hier die „alkalische Zersetzung" sehr langsam, hingegen ist die Alkaliempfindlichkeit der entacetylierten Produkte (XI und XII) erheblich größer als die der analogen Aminoderivate (V und VI). Die Einwirkung von Alkali führt bei Verbindung XI und IX zu einem uneinheitlichen Endprodukt, aus dem das Nitron (XIII) nur schwierig rein isoliert werden konnte. Die Umwandlung der Verbindungen XII und X liefert augenscheinlich als einheitliches Produkt das entsprechende Nitron (XIV).

Mechanismus des Umwandlungsprozesses und Konstitution der Endprodukte wurden folgendermaßen sichergestellt: 1. Entacetyliert man die Verbindungen durch verdünnte Schwefelsäure und macht die so gewonnene schwefelsaure Lösung von Verbindung XI und XII stark alkalisch, so beginnt schon nach einigen Minuten die krystalline Ausscheidung des Nitrons (XIII bzw. XIV), das mit dem durch unmittelbare Alkalieinwirkung auf das entsprechende N-Acetyl-derivat (X bzw. IX) entstandenen Reaktionsprodukt identisch ist. — 2. Wird die nach der Entacetylierung gewonnene Lösung erst nach vorangehender Einführung von Veratrumaldehyd, bzw. Piperonal schwach sodaalkalisch gemacht, scheidet sich fast sofort in reichlicher Menge das entsprechende Nitron aus, das mit dem nach Verfahren 1 gewonnenen Produkt identisch ist. — Wie ersichtlich, ist also auch bei den Hydroxylamino-derivaten die hydrolytische Spaltung ein langsam verlaufender Prozeß, während die Kondensation der Spaltstücke fast augenblicklich erfolgt.

Theoretisch wären auch bei dieser Kondensation zwei verschiedene Reaktionsrichtungen möglich. 1. Die Spaltstücke (III und XI bzw. IV und XII) kondensieren sich nach der weiter oben angegebenen Gleichung zu denn entsprechenden Nitron (XIII bzw. XIV). 2. Die Kondensation führt nach untenstehender Gleichung zum entsprechenden Tetrahydro-oxazolderivat (XVI).



XI und XII III und IV XVI

Die allmähliche Säurelöslichkeit des Produktes XIII spricht gewissermaßen für Formel XVI. — Die endgültige Entscheidung der Konstitutionsfrage, die übrigens auch schon a. a. O.[4]) gestellt wurde, wird durch weitere Arbeiten angestrebt.

Versuche

Mitbearbeitet von A. Krámli und E. Vinkler

α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-*β*-(veratryliden-amino)-propanol (VII). a) Durch alkalische Hydrolyse von *α*-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-*β*-(acetyl-amino)-propanol[5]) (I): 2 g der letzteren Verbindung wurden in 20 ccm 10-prozent. methanolischer Kalilauge gelöst, die Lösung mit dem 2—3-fachen Volum von lauwarmen Wasser verdünnt und 6 Wochen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Inzwischen schieden reichlich farblose, flache Krystallnadeln aus, die aus wäßrigem Methanol (1 : 3) wiederholt umgelöst wurden. Die bei Zimmertemperatur über Chlorcalcium getrocknete Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser. Sie schmilzt — nach vorherigem Sintern bei 90—100° (Wasserabgabe) — bei 151°.

4,473 mg Subst.: 10,411 mg CO_2, 2,933 mg H_2O. — 6,231 mg Subst.: 0,195 ccm N (19,5°, 745 mm). 4,609 mg Subst.: 8,81 ccm n/30-$Na_2S_2O_3$.

$C_{16}H_{13}ON(OCH_3)_4 + H_2O$

Ber.	C 63,62	H 7,21	N 3,71	CH_3O 32,90
Gef.	„ 63,48	„ 7,34	„ 3,60	„ 32,97

[4]) V. Bruckner u. A. Krámli, Arch. Pharm. **273**, (1935), im Druck befindlich. Daselbst vgl. auch die Reduktion der Nitrone XIII und XIV zu den entsprechenden Ephedrinabkömmlingen.

[5]) Darstellung: vgl. Fußnote 1.

Die bei 105° getrocknete Substanz, die ihren Krystallglanz verlor, schmolz scharf bei 151°.

4,648 mg Subst.: 11,415 mg CO_2, 2,910 mg H_2O.

$C_{16}H_{13}ON(OCH_3)_4$	Ber.	C 66,81	H 7,01
	Gef.	„ 66,98	„ 6,98

Die krystallwasserhaltige Substanz löst sich in verdünnter Salzsäure langsam auf. Übergießt man die entwässerte Substanz mit verdünnter Salzsäure, wird sie augenblicklich ölig und löst sich sehr schnell mit gelber Farbe auf; aus dieser Lösung scheiden nach einigem Stehen wiederum Krystalle aus, die sich nach längerem Stehen vollständig lösen. — Beide Substanzen addieren in Schwefelkohlenstofflösung sehr energisch Brom. Kaliumpermanganat wird durch sie in acetonischer Lösung auch in der Wärme nur langsam entfärbt.

b) Durch alkalische Hydrolyse von α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-amino-propanol (V): 2,5 g α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-(acetyl-amino)-propanol (I) wurden in 50 ccm 10-prozent. Schwefelsäure gelöst und die Lösung 1 Stunde im lebhaft siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde stark alkalisch gemacht. Aus der pyridinähnlich riechenden Lösung konnte das flüchtige Amin mit α-Dinitro-naphthol auf mikrochemischem Wege[3]) nachgewiesen werden. Schmelzpunkt des Umlagerungsproduktes 152°. — Aus der alkalischen Lösung schieden nach 1—2-tägigem Stehen weiße Nadeln aus, die aus wäßrigem Methanol (1:3) umgelöst wurden. Schmp. 151°. Eine Mischprobe mit nach Verfahren a) gewonnenem Produkt schmolz unverändert bei 151°. — Die bei Zimmertemperatur über Chlorcalcium getrocknete Substanz zeigte folgende Analysenwerte:

4,265 mg Subst.: 9,965 mg CO_2, 2,770 mg H_2O.

$C_{20}H_{25}NO_5 + H_2O$	Ber.	C 63,62	H 7,21
	Gef.	„ 63,72	„ 7,27

c) Durch Einwirkung von Veratrumaldehyd auf α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-amino-propanol (V): 2,5 g der Verbindung I wurden mit 10-prozent. Schwefelsäure verseift. Man versetzte die alkalisch gemachte Lösung mit einer wäßrig-alkoholischen Emulsion von 1,5 g Veratrumaldehyd und schüttelte das Gemisch kräftig durch. In kurzer Zeit schied in reichlicher Menge ein weißer, krystalliner Niederschlag aus,

der aus wäßrigem Methanol (1 : 3) wiederholt umgelöst 1,2 g analysenreine Substanz lieferte. Sie schmolz bei 151° und zeigte mit den nach Verfahren a) und b) gewonnenen Substanzen vermischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-*β*-(piperyliden-amino)-propanol (VIII). a) Durch alkalische Hydrolyse von *α*-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-*β*-amino-propanol[5]) (VI): 2,5 g der Verbindung II wurden mit 10-prozent. Schwefelsäure — wie oben beschrieben — entacetyliert. Die abgekühlte Lösung wurde mit 15-prozent. wäßrig-alkoholischer Kalilauge stark alkalisch gemacht und 8 Tage sich selbst überlassen. — (Wäßrige Kalilauge scheidet sofort die wasserunlösliche freie Base (VI) aus, die dadurch der Reaktion entzogen wird. Deshalb enthielt das Gemisch soviel Alkohol, wie zur Verhinderung der Ausscheidung der freien Base genügte.) — Da eine Probe der Lösung auch nach andauerndem Stehen beim Zusatz von verdünnter, überschüssiger Salzsäure keine bedeutende Trübung zeigte, wurde sie 12 Stunden rückfließend gekocht, hierauf mit Wasser versetzt und einige Tage im Eisschrank stehen gelassen. Die in sehr geringer Menge ausgeschiedene Substanz wurde durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von unveränderter Base (VI) befreit und das Ungelöste aus wäßrigem Alkohol (1 : 1) einmal umgelöst. Die fast farblosen Krystalle reichten eben nur noch zur Bestimmung des Schmelzpunktes. Sie schmolzen bei 112—114°. Eine Mischprobe mit dem nach b) — (vgl. unten) — gewonnenen Produkt zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

b) Durch Einwirkung von Piperonal auf *α*-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-*β*-amino-propanol (VI): 2,5 g der Verbindung II wurden entacetyliert und die so gewonnene schwefelsaure Lösung von Verbindung VI in Gegenwart von fein verteiltem Piperonal (1,3 g) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge alkalisch gemacht. Die Menge des Alkohols wurde so gewählt, daß eine klare Lösung entstand. Nach einigem Stehen begann die Ausscheidung von fast farblosen Krystallen. Sie wogen 1,5 g; aus der Mutterlauge konnten durch Wasserzusatz weitere Mengen gewonnen werden. Das Rohprodukt wurde aus wäßrigem Alkohol (1 : 2) umgelöst. Farblose, flache Nadeln vom Schmp. 119°.

4,950, 4,600 mg Subst.: 12,01, 11,135 mg CO_2, 2,35, 2,205 mg H_2O.

$C_{18}H_{17}O_5N$	Ber. C 66,03	H 5,24
	Gef. „ 66,17, 66,02	„ 5,31, 5,36

Die Substanz wird von verdünnter Salzsäure oberflächlich schwach gelb gefärbt, löst sich jedoch auch nach längerem Stehen nicht vollständig auf. — Sie addiert in Schwefelkohlenstofflösung Brom.

Veratryliden-nitron des α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-hydroxyl-amino-propanols[6]) (XIII). a) Durch alkalische Hydrolyse von α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-(N-acetyl-hydroxylamino)-propanol[5]) (IX): 5 g der letzteren Substanz wurden in 100 ccm 5-prozent. wäßrig-methanolischer (1 : 1) Kalilauge gelöst. Schon nach 2—3 Tagen begann die Ausscheidung von feinen, farblosen Nadeln, die erst nach 2—3 Wochen vollendet war. Es wurden so 3,5 g Substanz gewonnen, die ihrem Schmelzpunkt nach uneinheitlich ist. Durch langwieriges, wiederholtes Umlösen — abwechselnd aus wäßrigem Alkohol und Benzol — konnte das scharf bei 150—151° schmelzende Nitron (XIII) herausgewonnen werden, das Fehlingsche Lösung nicht reduziert, in verdünnten Alkalien praktisch unlöslich ist und sich in verdünnter Salzsäure langsam auflöst. Eine Mischprobe mit einem Produkt gewonnen nach Verfahren b) schmolz unverändert.

b) Durch alkalische Hydrolyse von α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-hydroxylamino-propanol (XI): 5 g der Verbindung IX wurden mit verdünnter Schwefelsäure entacetyliert und die so gewonnene schwefelsaure Lösung von Verbindung XI stark alkalisch gemacht. Aus der Lösung begann schon nach einigen Minuten die Ausscheidung von feinen, weißen Nadeln. Nach 2-tägigem Stehen wurden 1,7 g schneeweiße Substanz isoliert, die nach ihrem recht unscharfen Schmelzpunkt beurteilt uneinheitlich ist. Der in Benzol leichter lösliche, größere Anteil des Rohproduktes wurde aus wäßrigem Methanol (5 : 1) und Benzol–Ligroin (1 : 1) abwechselnd wiederholt umgelöst und lieferte feine, farblose Nadeln des bei 149—150° schmelzendes Nitrons (XIII). Das Produkt erwies sich mit dem unter a) gewonnenen identisch.

4,003 mg Subst.: 9,429 mg CO_2, 2,512 mg H_2O. — 4,592 mg Subst.: 8,78 ccm n/30-$Na_2S_2O_3$.

[6]) Zur Nomenklatur vgl. die unter Fußnote 4 zitierte Arbeit.

$C_{16}H_{13}O_2N(OCH_3)_4$	Ber. C 63,96	H 6,71	CH_3O 33,04
	Gef. „ 63,76	„ 6,97	„ 33,09

c) Durch Einwirkung von Veratrumaldehyd auf α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-hydroxylamino-propanol (XI): 1 g der Verbindung IX wurde entacetyliert, in der sauren Lösung eine alkoholische Lösung von 0,5 g Veratrumaldehyd emulgiert und das Gemisch mit Soda schwach alkalisch gemacht. Nach kurzem Schütteln wird die Ausscheidung des Nitrons (XIII) vollständig. Aus Benzol weiße Nadeln, vom Schmp. 149—150°. Ihre Mischproben mit nach Verfahren a) und b) gewonnenen Produkten zeigten keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Piperyliden-nitron des α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-hydroxylamino-propanols[6]) (XIV). a) Durch alkalische Hydrolyse von α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-(N-acetyl-hydroxylamino)-propanol[5]) (X): 3,2 g der letzteren Substanz wurden in 35 ccm 10-prozent. methanolischer Kalilauge gelöst, die Lösung mit 35 ccm Wasser verdünnt und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Im Laufe von etwa zwei Wochen schied sich das Nitron (XIV) in glänzenden Blättchen ab. So wurden 2 g fast analysenreine Substanz gewonnen. Farblose Blättchen aus Benzol; Schmp. 179°.

3,975 mg Subst.: 9,160 mg CO_2, 1,77 mg H_2O.

$C_{18}H_{17}O_6N$	Ber. C 62,96	H 4,99	Gef. C 62,83	H 4,98

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung nicht, ist in verdünnten Alkalien praktisch unlöslich und besitzt in verdünnter Salzsäure ein bedeutend geringeres Lösungsvermögen als die analoge Verbindung XIII.

b) Durch Einwirkung von Piperonal auf α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-hydroxylamino-propanol (XII): 1 g der Verbindung X wurde entacetyliert, in der schwefelsauren Lösung von Verbindung XII eine alkoholische Lösung von 0,5 g Piperonal emulgiert und das Gemisch mit Soda schwach alkalisch gemacht. Nach 2-stündigem Stehen sammelte sich am Boden des Gefäßes das ölige Reaktionsprodukt an. Nach Abgießen der oberhalb befindlichen Flüssigkeit wurde das Rohprodukt mit 3—4 Tropfen eiskaltem Methanols zur Erstarrung gebracht und aus Benzol einmal umgelöst. Farblose Blättchen vom Schmp. 178°. Identisch mit dem nach Verfahren a) gewonnenen Nitron (XIV).

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XI. Mitteilung:

Oxydation des o- und m-Dinitrobenzols

Von **Karl Lauer**

(Eingegangen am 14. Mai 1935)

Im Verlaufe von Versuchen, das o-Dinitrobenzol zu sulfurieren, wurde die Beobachtung gemacht, daß beim Abdestillieren der alkalisch-wäßrigen Suspension der Reaktionsprodukte mit Dampf sich aus dem harzigen, unter Wasser geschmolzenen Rückstand durch mehrmaliges Umkrystallisieren ein Körper rein erhalten läßt, der sich als 2,3-Dinitrophenol erwies.

Durch Erhöhen der Reaktionstemperatur und der Konzentration des Schwefeltrioxyds läßt sich die Ausbeute etwas erhöhen, erreicht aber niemals mehr als etwa 12% d. Th. Bei milder Einwirkung wird nur wenig o-Dinitrobenzol verbraucht, bei energischer Einwirkung verschwindet zwar mehr Dinitrobenzol, doch nimmt auch die Menge harziger Reaktionsprodukte zu.

An dieser Oxydation interessiert, daß somit auch beim o-Dinitrobenzol wie in anderen Fällen[1]) Oxydation an kationoiden Kohlenstoffatomen erfolgt an Stelle der erwarteten Substitution an anionoiden Kohlenstoffatomen.

In ganz ähnlicher Weise erhält man bei energischer Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf m-Dinitrobenzol bei starkem, oxydativen Abbau keine Sulfurierung, sondern Oxydation an anionoiden Kohlenstoffen. Es gelang neben 2,4-Dinitrophenol auch 2,6-Dinitrophenol zu isolieren und einwandfrei zu identi-

[1]) A. Wohl, Ber. **32**, 3486 (1899); J. Meisenheimer, Ber. **36**, 4164 (1903); G. M. Montmollin, Helv. chim. Acta **6**, 94 (1923).

fizieren. Die gleichen Reaktionsprodukte erhält man auch bei der Oxydation des m-Dinitrophenols mittels Ferricyankalium[1]), so daß sie als wahre Oxydationsprodukte immer zu entstehen scheinen.

Diese Oxydation der beiden Dinitrobenzole mittels Schwefeltrioxyd zeigt, daß diese leichte Oxydierbarkeit an kationoiden Kohlenstoffatomen der ganzen Gruppe der Nitrobenzole eigen ist. Durch die an sich ja bekannte Oxydationswirkung des Schwefeltrioxyds in diesen Fällen wird aber gezeigt, daß bei besonderer Neigung des aromatischen Moleküls zu anionoider Substitution ein so ausgesprochen kationoides Reagens wie das Schwefeltrioxyd zu abnormaler Reaktion als anionoides Reagens mit wirksamem Sauerstoffatom gebracht werden kann. In den hier beschriebenen Fällen erfolgt diese anionoide Wirkung sogar ausschließlich oder vorwiegend, da es nicht gelang, Sulfosäuren oder Sulfone zu fassen.

Ob die vorstehend geschilderten Oxydationen über die schwefligsauren Ester der Phenole verlaufen, konnte nicht entschieden werden, ist jedoch wahrscheinlich.

Versuchsteil

Schwefeltrioxyd und o-Dinitrobenzol

Das nach dem Schrifttum hergestellte o-Dinitrobenzol[2]) wurde mit 5 Teilen rauchender Schwefelsäure, 30-prozent. mehrere Stunden bei 120—130° gerührt, dann mit Wasser verdünnt und die sodaalkalische Reaktionsmasse zur Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial mit Dampf destilliert.

Der Rückstand von der Destillation wurde unter Tierkohlezusatz hintereinander umkrystallisiert aus Wasser, Alkohol, Wasser, Toluol und Wasser. Schmp. 144°.

0,1345 g Subst.: 36,68 ccm N_2 (21°, 740 mm).

$C_6H_4O_5N_2$ (184,05) Ber. N 15,23 Gef. N 15,35

Schwefeltrioxyd und m-Dinitrobenzol

m-Dinitrobenzol wurde mit 10 Teilen rauchender Schwefelsäure von 35% Schwefeltrioxyd mehrere Stunden bei 140–150°

[1]) J. Hepp, Ann. Chem. **215**, 354 (1871).
[2]) O. N. Witt u. F. Kopetschni, Ber. **45**, 1135 (1912).

gerührt, die dunkel gefärbte Reaktionsmasse in Wasser gegossen und sodaalkalisch gemacht. Das ausgeschiedene Natriumsulfat und das unveränderte Dinitrobenzol wurden abgeschleudert und mit wenig Eiswasser gewaschen.

Aus dem Filtrat erhält man durch etwa 10-maliges Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol schließlich 2 Körper vom Schmp. 64° und 113°. Die Trennung erfolgt am besten nach den Angaben von A. F. Holleman[1]).

Die Identität der erhaltenen Dinitrophenole wurde durch Mischschmelzpunkte nachgewiesen. Die beiden isomeren Dinitrophenole werden in einem ungefähren Verhältnis von 6 Teilen 2,4-Dinitrophenol zu einem Teil 2,6-Dinitrophenol erhalten.

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 21, 433 (1902).

Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 141 und 142

Autorenregister

Asinger, F., Über die Verseifung substituierter Benzanilide **142**, 291.

Assoskow, P. J., s. A. P. Snessarew.

Biltz, H., Einzelbeobachtungen **142**, 193. — Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther **141**, 218.

Biltz, H. u. L. Loewe, Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther **141**, 225. — Acetylierung und Äthylierung von 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin und anschließende Versuche **141**, 241. — Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther (9-Methyl-harnsäure) **141**, 246. — Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther, III. **141**, 268. — Neue Abbauten von Allantoinen **141**, 284.

Blankenburg, C., s. W. Dilthey.

Brand, K. u. J. Mahr, Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- u. Poly-Nitroverbindungen **142**, 153.

Bruckner, V. u. E. Vinkler, Über eine neue Umwandlung der Pseudonitrosite propenylhaltiger Phenoläther. Eine neue Synthese von α-(Alkoxy-phenyl)-β-nitro-propanolen bzw. deren Methyläther **142**, 277.

Bruckner, V., Über die Alkaliempfindlichkeit von α-(Alkoxyphenyl)-β-amino- und -hydroxylamino-propanolen **142**, 301.

Bucherer, H. Th. u. V. A. Lieb, Über die Bildung substituierter Hydantoine aus Aldehyden und Ketonen. Synthese von Hydantoinen **141**, 5.

Chudjakov, A. S., s. A. V. Pamfilov.

Čupr, V. u. J. Širuček, Aminobenzolsulfonate der zweiwertigen Elemente **142**, 6.

Dahm, F., s. W. Dilthey.

Dilthey, W. u. C. Blankenburg, Beitrag zur Kenntnis des Kupplungsvorganges **142**, 177.

Dilthey, W. u. F. Dahm, Phenyldibenzoxanthenyl - hydroperoxyde. Pyreniumverbindungen **141**, 61.

Dilthey, W. u. Mitarb., Eigenfarbe und Halochromie einiger tieffarbiger aromatischer Fünfringketone. Heteropolare, XXIV. **141**, 331.

Dilthey, W. u. F. Quint, 2,3-Benzoxanthon und 9-Phenyl-2,3-benzoxanthenol (Pyreniumverbindungen) **141**, 306.

Dilthey, W., Ferd. Quint u. F. Dahm, Die Konstitution der Phenyl-benzoxanthenole und des β-Benzoxanthons. (Pyreniumverbindungen, XXIII.) **141**, 65.

Dilthey, W. u. P. Scheidt, Die Verseifung des Benzils. Positivierte H-Atome **142**, 125.

Ebeling, R., s. G. Heller.
Ehrmann, K., s. M. Trautz.
Eichler, Hermann, Ein neues Verfahren zur Herstellung des Resazurins **141**, 91.
Erdös, Jos., Kondensier-Fraktionier-Kolben **142**, 145.

Fischer, K., s. K. Kunz.

Garzuly-Janke, R., Über Gesetzmäßigkeiten bei den Organometallen **142**, 141.
Gelmroth, W., s. W. Hückel.
Gibson, D. T., Grignardieren aromatischer Sulfofluoride **142**, 218.

Hein, Fr. u. Fr. Wagner, Die Gewinnung von 2,4,6-Triaminotoluol-Chlorhydrat **142**, 201.
Helferich, B. und F. Strauß, Derivate des Phenol-β-d-glucosids **142**, 13.
Helferich, B. u. F. Vorsatz, Notiz über Ester der Kaffeesäure **142**, 191.
Heller, G. u. R. Ebeling, Zur Kenntnis der Ringsysteme mit Para-Bindung **142**, 274.
Henrich, F., Über ein in Deutschland vorkommendes Mineral, das Edelerden als Hauptbestandteil enthält **142**, 1.
Hinsberg, O., Über γ-Trimethylentrisulfid-perchlorat **142**, 135.
Holmberg, Bror, Aromatische Alkohole und Thioglykolsäure **141**, 93.
Hübner, R., s. W. Steinkopf.
Hückel, W. u. W. Gelmroth, 2-Cyclopentyl-äthanol-1 **142**, 205.
Hückel, W., A. Kraemer und Fr. Thiele, Zur Kenntnis der Wurtzschen Synthese **142**, 207.
Hückel, W. u. H.-W. Wunsch, Viscositätsmessungen an alicyclischen Ketonen und Alkoholen **142**, 225.

Jakubowitsch, A. J., Über die Kondensation von Dioxoverbindungen mit Nitromethan **142**, 37.

Kraemer, A., s. W. Hückel.
Krámli, A., s. V. Bruckner, S. 305.
Kunz, K., H. Weidle u. K. Fischer, Über die Harzbestandteile des Ammoniakums **141**, 350.
Kuraš, M., s. G. Spacu.

Lauer, K., Konstitution und Reaktionsfähigkeit. Zur Auffassung der Substitution aromatischer Verbindungen als polare Erscheinung oder als homopolarer Kupplungseffekt **142**, 243.
Lauer, K., Konstitution und Reaktionsfähigkeit. Die Sulfurierung von Benzalchlorid und Benzotrichlorid **142**, 252.
Lauer, K., Konstitution und Reaktionsfähigkeit. Oxydation des o- und m-Dinitrobenzols **142**, 310.
Lauer, K. u. R. Oda, Konstitution u. Reaktionsfähigkeit. Reaktionskinetische Untersuchung der Sulfurierung mittels wasserhaltiger Schwefelsäure **142**, 258.
Lieb, V. A., s. H. Th. Bucherer.
Loewe, L., s. H. Biltz.

Mahr, J., s. K. Brand.
Makarow, S. P., Über den Mechanismus der Kondensation aromatischer Oxyaldehyde mit Nitromethan in Gegenwart organischer Basen **141**, 77.
Manta, J., Die Kondensation aromatischer Ketone mit Formaldehyd **142**, 11.
Mauthner, F., Synthese der Homosyringasäure **142**, 26. — Über die Darstellung des Kaffesäuremethylesters **142**, 33. — Die Synthese der Glucokaffeesäure **142**, 149. — Über die Synthese des 1-Propyl-pyrogallol-3,5-dimethyläthers **142**, 152.
Meerwein, H. u. W. Pannwitz, Die Molekülverbindungen des Borfluorids mit dem Wasser, den Alkoholen und den organischen Säuren **141**, 123.
Meerwein, H. u. D. Vossen, Synthesen von Ketonen u. β-Diketonen mit Hilfe von Borfluorid **141**, 149.

Müller, A., Die Viscosität, Oberflächenspannung und das capillariskopische Verhalten der ätherischen Öle **141**, 167.

Oda, R., s. K. Lauer.

Palmén, John. Über die Einwirkung von Natriumhypobromit auf Dimethylpinakole **141**, 113.
Pamfilov, A. V., A. S. Chudjakov u. E. G. Standel, Die Einwirkung von Chlor auf Titandioxyd **142**, 232.
Pannwitz, W., s. H. Meerwein.
Penz, H., s. W. Steinkopf.
Plum, K., s. W. Dilthey.
Pohl, Hugo, Über den Einfluß der Doppelbindung der α,β-ungesättigten fettaromatischen Dicarbonsäuren auf die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester **141**, 44.

Quint, Ferd., s. W. Dilthey.

Rheinboldt, H. u. W. Wisfeld, Über die Spaltung von Hexachlordisiloxan durch Acetylaceton **142**, 23.
Rosanow, N. N., s. A. P. Snessarew.
Rottig, W., Über eine einfache Synthese des antiken Purpurs **142**, 35.

Scheidt, P., s. W. Dilthey.
Schenck, F., Darstellung der α-(o-Nitrobenzal)-β-benzal-propionsäure und der α-Benzal-β-(o-nitrobenzal)-propionsäure **141**, 299.
Schlutius, E., Zur Kenntnis des Twitchell-Reaktivs **142**, 49.
Schmidt, S., s. W. Steinkopf.
Schommer, W., s. W. Dilthey.
Simonescu, T., s. J. Tănăsescu.
Širůček, J., s. V. Ćupr.
Snessarew, A. P., Quantitative spektroskopische Schnellbestimmungsmethode der Metalle. Lithiumbestimmung **141**, 327.
Snessarew, A. P., N. N. Rosanow u. P. J. Assoskow, Quantitative spektroskopische Schnellbestimmungsmethode der Metalle (Spektrallinienlichtausgleicher) **142**, 237.
Spacu, G. u. M. Kuraš, Über einige neue Brenzkatechinkomplexsalze und ihre Konstitution **141**, 201.
Standel, E. G., s. A. V. Pamfilov.
Steinkopf, W., Grignardieren aromatischer Sulfofluoride. Bemerkung zur Arbeit von D. T. Gibson **142**, 223.
Steinkopf, W. u. R. Hübner, Über aromatische Sulfofluoride **141**, 193.
Steinkopf, W. u. Mitarb., Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen. Über ein polymeres Phenylarsinoxyd und über Reaktionen der m-Phenylendiarsinsäure **141**, 301.
Strauß, F., s. B. Helferich.

Tănăsescu, J. u. T. Simonescu, Über Oxytriphenylmethane. Kondensierung arylischer Aldehyde mit Phenolen unter Einwirkung der Phosphorsäure **141**, 311.
Thiele, Fr., s. W. Hückel.
Trautz, M. u. K. Ehrmann, Beiträge zur Chemie des Schwefels. Zur Kenntnis der Fluoride und Oxyfluoride des Schwefels **142**, 79.
Trösken, O., s. W. Dilthey.

Vinkler, E., s. V. Bruckner.
Vorsatz, F., s. B. Helferich.
Vossen, D., s. H. Meerwein.

Wagner, Fr., s. Fr. Hein.
Weidle, H., s. K. Kunz.
Wisfeld, W., s. H. Rheinboldt.
Wunsch, H.-W., s. W. Hückel.

Sachregister

Acetophenon (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 156. — (Hückel u. Wunsch) **142**, 228.

Acetylaceton (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 151.

1-Acetyl-allantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 292.

5-Acetylamino-hydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 286.

α-Acetylamino-ω-methyl-hydantoinsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 286.

α-Acetylamino-ω-methyl-hydantoinsaures Ammonium (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 294.

9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydro-harnsäure (H. Biltz) **142**, 200.

2-Acetyl-cyclohexanon-1 (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 151.

2-Acetyl-cyclohexen-1 (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 157.

9-Acetyl-harnsäure (H. Biltz) **142**, 200.

1-Acetyl-3-methyl-5-acetylaminohydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 285.

1-Acetyl-3-methyl-5-diacetylaminohydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 285.

7-Acetyl-3-methyl-5-methoxyl-hydantoylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 275.

1-Acetyl-3-methyl-5-[methyl-acetylamino]-hydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 288.

Acetyl-phenyl-carbinol (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 34.

2-Acetyl-tetralon-1 (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 158.

Alkaliempfindlichkeit von α-(Alkoxy-phenyl)-β-amino- und -hydroxyl-amino-propanolen (Über die) (V. Bruckner) **142**, 301.

Alkohole, aromatische (Bror Holmberg) **141**, 93.

α-(Alkoxy-phenyl)-β-nitro-propanole bzw. deren Methyläther (Eine neue Synthese von) (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 277.

α-(Alkoxy-phenyl)-β-nitro-propanolmethyläther (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 279.

Allantoine (Neue Abbauten von) (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 284.

Allyldimethylpyrogallol (F. Mauthner) **142**, 30.

Allylessigsäure (E. Schlutius) **142**, 59.

1-Allyl-pyrogallol-3,5-dimethyläther (F. Mauthner) **142**, 152.

Aminobenzolsulfonate der zweiwertigen Elemente (V. Čupr u. J. Širůček) **142**, 6.

2-Amino-1,4-dimethyl-benzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 165.

3-Amino-4′, 4″-dioxy-triphenylmethan (J. Tănăsescu u. T. Simonescu) **141**, 323.

5-Amino-hydantoin (H. Biltz) **141**, 224.

Amino-isobuttersäure-nitril (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 43.

α-Amino-β-oxy-β-phenyl-isobuttersäure (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 18.

α-Amino-phenyl-essigsäure (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 33.

2′-Aminotetralin (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 170.

Ammoresinol (K. Kunz, H. Weidle u. K. Fischer) **141**, 354.

Anhydro-phenol-β-α-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 19.

Anissäure (W. Dilthey u. P. Scheidt) **142**, 133.

2-(p-Anisyl)-3,4,5-triphenyl-cyclopentadien (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 349.

2-(p-Anisyl)-3,4,5-triphenyl-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 349.

Anthraphenon (H. Biltz) **142**, 196.

Aromatische Ketone (Kondensation mit Formaldehyd) (J. Manta) **142**, 11.
Aromatische Mono- u. Poly-Nitroverbindungen (Reduktion der) (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 153.
Aromatische Oxaldehyde. Kondensation mit Nitromethan in Gegenwart organischer Basen (S. P. Makarow) **141**, 77.
Arsenverbindungen (Zur Kenntnis organischer) (W. Steinkopf u. Mitarb.) **141**, 301.
Asaron-pseudonitrosit (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 277.
Äthansulfofluorid (D. T. Gibson) **142**, 220.
Ätherische Öle (Viscosität, Oberflächenspannung, capillariskopisches Verhalten (A. Müller) **141**, 167.
Äthylbenzol-4-sulfamid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 196.
Äthylbenzol-4-sulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 195.
1-(3-; 7-) Äthyl-3, 7-(1, 7-; 1, 3-) dimethylkaffolid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 244.
9-Äthyl-harnsäure-glykol (H. Biltz) **141**, 218.
p-Äthylphenyl-phenyl-sulfon (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 197.
Azoresorcin (H. Eichler) **141**, 91.
2,2′-Azotetralin (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 170.
Azoxybenzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 173.
1,1′-Azoxynaphthalin (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 172.
2,2′-Azoxytetralin (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 173.

Barium-o-(-m-)aminobenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) **142**, 7.
w-Benzalacetylaceton (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 152.
Benzalchlorid (Sulfurierung von) (K. Lauer) **142**, 252.
Benzalchloridsulfosäure (K. Lauer) **142**, 257.
Benzaldehyd (A. J. Jakubowitsch **142**, 45.
α-Benzal-β-(o-nitrobenzal)-propionsäure (F. Schenck) **141**, 299.
Benzanilide (Über die Verseifung substituierter) (F. Asinger) **142**, 291.
Benzil (Die Verseifung des) (W. Dilthey u. R. Scheidt) **142**, 125.
Benzoesäure-methylester (A. J. Jakubowitsch) **142**, 45.
Benzoesäure-2, 4, 6-tribrom-anilid (F. Asinger) **142**, 292.
Benzol-1, 2-dicarbon-4-sulfonsäure (E. Schlutius) **142**, 53.
Benzotrichlorid (Sulfurierung von) (K. Lauer) **142**, 252.
β-Benzoxanthon (Die Konstitution des) (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 65.
3-Benzoylamino-4′,4″-dioxybenzoyltriphenylmethan (J. Tănăsescu u. T. Simonescu) **141**, 324.
Benzoylhomosyringasäure (F. Mauthner) **142**, 30.
1-Benzoyl-2-naphtholkalium (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 74.
Benzylbenzoat (A. J. Jakubowitsch) **142**, 45.
Benzyl-hydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 29/36.
Benzyl-methylhydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 20/29.
Benzyl-thioglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 94.
Biphenyl-4-carbonsäure (W. Dilthey u. R. Scheidt) **141**, 133.
ms-p-Biphenyl-1, 2, 7, 8-dibenzoxanthen (W. Dilthey u. F. Dahm) **141**, 62.
Bis(p-aminobenzoyl)hydrazid (G. Heller u. R. Ebeling) **142**, 276.
Bis(p-Nitrobenzoyl)hydrazid (G. Heller u. R. Ebeling) **142**, 276.
Bisäthylsulfonmethan (D. T. Gibson) **142**, 220.
Bisphenylsulfonäthan (D. T. Gibson) **142**, 222.
Bisphenylsulfonmethan (D. T. Gibson) **142**, 221.
Bis-p-tolylsulfonmethan (D. T. Gibson) **142**, 222.
Bleichlorfluorid (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 136.
Borfluorid (Molekülverbindungen mit dem Wasser, den Alkoholen und den organischen Säuren) (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 123.

Borfluoridameisensäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 131.
Borfluorid–Anisol (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 125.
Borfluorid-ätherat (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 127.
Borfluorid-benzoesäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 131.
Borfluorid - bernsteinsäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 148.
Borfluorid-β-chloräthylalkohol (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 144.
Borfluorid-dialkoholate (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 128.
Borfluorid-dihydrat (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 124.
Borfluorid-isobuttersäure (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 165.
Borfluorid - isobutyryl - isobuttersäure-anhydrid (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 155.
Borfluorid-maleinsäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 147.
Borfluorid-methylat (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 130.
Borfluorid-monochloressigsäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 146.
Borfluorid-monohydrat (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 140.
Borfluorid-monohydrat-kalium (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 142.
Borfluorid-monohydrat-natrium (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 141.
Borfluorid-monomethyl-kalium-alkoholat (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 144.
Borfluorid-monomethyl-natrium-alkoholat (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 143.
Borfluorid-oxalsäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 147.
Borfluorid - phenylessigsäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 147.
Borfluorosäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 123.
Brenzkatechinkomplexsalze u. ihre Konstitution (S. Spacu u. M. Kuraš) **141**, 201.
4-Brombenzoesäure (W. Dilthey u. P. Scheidt) **142**, 133.
m - Brombenzolsulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 200.
4-Brom-2-nitro-benzaldehyd (W. Rottig) **142**, 36.
4-Brom-3-nitro-toluol (W. Rottig) **142**, 35.
Bromschwefel (M. Trautz u. K. Ehrmann) **142**, 117.
5-Brom-vanillin-cyanhydrin (S. P. Makarow) **141**, 80.
5-Brom-vanilliden-nitromethan (S. P. Makarow) **141**, 77.
n-Butan (W. Hückel, A. Kraemer u. Fr. Thiele) **142**, 207.

Cadmium-o-(-m-)aminobenzolsulfonat. (V. Čupr u. J. Širůček) **142**, 7.
Calcium-o-(-m-)aminobenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) **142**, 7.
Capillariskopisches Verhalten der ätherischen Öle (A. Müller) **141**, 167.
Carbäthoxyl - dimethyl - hydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 29.
Carbomethoxysyringaaldehyd (F. Mauthner) **142**, 29.
Chaulmugrasäure (E. Schlutius) **142**, 58.
4-Chlorbenzanthron (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 76.
m - Chlorbenzolsulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 199.
Chlormethylphenylsulfon (D. T. Gibson) **142**, 222.
meso - o - Chlorphenyl - 1, 1, 2, 7, 8-dibenzoxanthenyl - hydroperoxyd (W. Dilthey u. F. Dahm) **141**, 62.
Cineol - borfluorid - dihydrat (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 139.
Cineol - borfluorid - monohydrat (H. Meerwein u. Pannwitz) **141**, 140.
Cinnamyl-sulfinessigsäure (Bror Holmberg) **141**, 109.
Cinnamyl-thioglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 93.
Cobalt-o-(-m-; -p-)aminobenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) **142**, 8.

Crotonsäure (E. Schlutius) **142**, 59.
α-Cyanzimtsäure (W. Dilthey u. P. Scheidt) **142**, 127.
Cyclohexanon (Hückel u. Wunsch) **142**, 229.
Cyclohexylacetat (Hückel und Wunsch) **142**, 230.
Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure (J. Palmén) **141**, 120.
Cyclopentanon (Hückel und Wunsch) **142**. 228.
2-Cyclopentyl-äthanol-1 (W. Hückel u. W. Gelmroth) **142**, 205.
Cyclopentylessigsäure (W. Hückel u. W. Gelmroth) **142**, 205.

Dekalol (Hückel u. Wunsch) **142**, 225.
Dekalon (Hückel u. Wunsch) **142**, 225.
Dekalylacetat (Hückel u. Wunsch) **142**, 230.
Desoxybenzoin (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 151.
Diacetessigsäureanhydrid-borfluorid (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 161.
Diacetyl-allantoin (H. Biltz und L. Loewe) **141**, 291.
Diacetyl-5-aminomethyl-hydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 285.
Diacetyl-ammoresinol (K. Kunz, H. Weidle u. K. Fischer) **141**, 353.
Diacetyl-anhydrophenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 19.
Diacetyl-7,9-diäthylharnsäureglykol (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 231.
Di-acetyl-1,8-dimethylallantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 280.
Diacetyl-7,9-dimethylharnsäureglykol (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 230.
Diacetyl-3-methylallantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 290.
Diacetyl-3-methyl-5-methoxyl-hydantoylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 273.
Diacetyl-monoxim (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 32.
2,2'-Diamino-1,1'-di-(tetrahydronaphthyl) (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 170.
7,9-Diäthyl-4,5-diacetoxyl-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz und L. Loewe) **141**, 231.
7,9-Diäthyl-harnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 225.
7,9-Diäthyl-harnsäureglykol (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 225.
Diäthyl-pinakol (J. Palmén) **141**, 118.
Diazoresorcin (H. Eichler) **141**, 91.
Dibarbitursäure (H. Biltz) **142**, 195.
Dibenzoyl-ammoresinol (K. Kunz, H. Weidle u. K. Fischer) **141**, 355.
Dibenzoyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 22.
Dibenzyl-hydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 29.
Dibiphenylbenzil (W. Dilthey u. P. Scheidt) **142**, 133.
Dibrom-barbitursäure (H. Biltz) **142**, 194.
Dibrombenzil (W. Dilthey und P. Scheidt) **142**, 133.
6,6'-Dibrom-indigo (W. Rottig) **142**, 36.
1,1-Dibutyryl-propan (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 164.
Dicarbomethoxykaffesäure (F. Mauthner) **142**, 33.
Dicarbomethoxykaffesäuremethylester (F. Mauthner) **142**, 34.
Dicarbonsäuren (α-β- ungesättigte fettaromatische), Einfluß der Doppelbindung auf die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester (H. Pohl) **141**, 44.
Di-(p-chlorbenzoyl)-ammoresinol (K. Kunz, H. Weidle und K. Fischer) **141**, 355.
Dicyanhydrin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 30.
Difluorborsäureester (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 127.
Dihydrocinnamyl-sulfinessigsäure (Bror Holmberg) **141**, 107.
Di-isopropylketon (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 155.
α,β-Diketo-dihydro-asaron-glyoximperoxyd (V. Bruckner und E. Vinkler) **142**, 278.
α,β-Diketo-α,β-dihydro-isosafrol-dioxim (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 284.

α-β-Diketo-α-β-dihydro-isosafrolglyoxim (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 280.
α-Diketone (Kondensation) (A. J. Jakubowitsch) **142**, 37.
β-Diketone (Synthesen mit Hilfe von Borfluorid) (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 149.
Dimercaptotetramethylentrisulfid-dimethyläther (O. Hinsberg) **142**, 137.
α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-aminopropanol-methyl-äther-chlorhydrat (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 282.
α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-hydroxyl-aminopropanol-veratrylidennitron (V. Bruckner) **142**, 308.
α-(3,4-Dimethoxyphenyl)-β-nitropropanol (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 281/286.
α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-nitropropanolacetat (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 280.
α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-nitropropanol-methyläther (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 279/285.
α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-(veratrylidenamino)-propanol (V. Bruckner, A. Krámli u. E. Vinkler) **142**, 305.
1,3-Dimethyl-5-acetoxyl-7-acetyluramil (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 228, 238.
1,3-Dimethyl-4-acetoxyl-5-äthoxyldihydroharnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 239.
3,7-Dimethyl-4-acetoxyl-5-methoxyl-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 234.
3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-acetoxyl-5-methoxyl-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 275.
1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 281/282.
1,8-Dimethyl-6-acetyl-4-äthoxylacetylendiurein (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 247.
1,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure (H. Biltz) **142**, 200.
1,3-Dimethyl-O-acetyl-harnsäureglykol-äthylhalbäther (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 239.
3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäureglykol-dimethyläther (H. Biltz u. Loewe) **141**, 272.
1,9-Dimethyl-3-acetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 242.
1,3-Dimethyl-5-alkoxyl-isoharnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 228.
1,8-Dimethyl-allantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 251.
4-Dimethylamino-4-chlor-benzil (W. Dilthey u. Mitarb. **141**, 345.
1,3-Dimethyl-5-äthoxyl-7-acetyluramil (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 238.
1,3-Dimethyl-5-äthoxyl-Δ-4,9-isoharnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 240.
1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 198. — (D. T. Gibson) **141**, 218.
1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 197.
Dimethyl-bishydantoin (hypothetisches) (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 29.
3,7-Dimethyl-5-chlor-Δ-4,9-isoharnsäure (H. Biltz) **142**, 199.
1,3-Dimethyl-4,5-diacetoxyl-dihydroharnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 227.
1,8-Dimethyl-3,6-diacetyl-allantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 281.
1,8-Dimethyl-3,6-diacetyl-4-äthoxyl-acetylendiurein (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 297.
1,9-Dimethyl-3,7-diacetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 242.
1,9-Dimethyl-3,7-diäthylspirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 243.
1,3-Dimethyl-4,6-dinitrobenzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 165.
Dimethyl-dioxy-camphan (J. Palmén) **141**, 120/122.
Dimethyl-dioxy-dihydrophenanthren (J. Palmén) **141**, 119.
Dimethyl-harnsäure (H. Biltz) **142**, 199.
Dimethyl-harnsäure-glykol (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 226.
3,9-Dimethyl-harnsäure-glykol-diessigsäureester (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 277.

3,9-Dimethyl-harnsäure-glykol-methylhalbäther (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 273.

Dimethylhydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 28.

1,4-Dimethyl-2-hydroxylamino-benzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 163.

3,9-Dimethyl-Δ-5,7-isoharnsäure (H. Biltz) **142**, 199.

1,3-Dimethyl-5-methoxyl-Δ-4,9-isoharnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 240.

1,3-Dimethyl-5-methylamino-hydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 286.

1,4-Dimethyl-2-nitro-benzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 163.

Dimethyl-nitro-hydroxylamino-benzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 166.

Dimethyl-nitro-nitrosobenzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 166.

1,4-Dimethyl-2-nitrosobenzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 164.

3,5-Dimethyl-4-nitroheptandion-2,6-diol-3,5 (A. J. Jakubowitsch) **142**, 47.

3,6-Dimethyl-8-phenyl-allantoincarbonsäuremethylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 249.

Dimethylphenylmethyl-thioglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 99.

Dimethyl-spirohydantoin (H. Biltz) **141**, 222.

2,4-Di-[methylsulfon]-1,3-dimethylbenzol (D. T. Gibson) **142**, 218.

7,9-Dimethyl-8-thio-pseudoharnsäure (H. Biltz) **142**, 199.

1,3-Dimethyl-uramil (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 239.

1,1′-Dinitro-3,3′-azoxybenzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 176.

2,2′-Dinitro-6,6′-azoxytoluol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 176.

Dinitroazoxyxylol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 166.

1,3-Dinitrobenzol (K. Brand u. J. Mohr) **142**, 176.

1,4-Dinitro-2,3-diphenyl-butan (A. J. Jakubowitsch) **142**, 44.

Dinitrotoluol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 176.

Dioxan-borfluorid-dihydrat (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 139.

Dioxan-borfluorid-monohydrat (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 141.

Dioxoverbindungen (Kondensation mit Nitromethan) (A. J. Jakubowitsch) **142**, 37.

Diphensäure (J. Palmén) **141**, 119.

4,4′-Di-phenthiol-benzil (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 344.

Diphenylaceton (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 20.

Diphenylbuttersäure (E. Schlutius) **142**, 59.

2,5-Diphenyl-3-(4-chlorphenyl)-4-(4′-dimethylaminophenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 346.

2,5-Diphenyl-3,4-di-(4-anisyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 342.

2,5-Diphenyl-3,4-di-(4′-äthoxyphenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 343.

2,5-Diphenyl-3,4-di(4-biphenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 342.

2,5-Diphenyl-3,4-di-(4-brom-phenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 346.

2,5-Diphenyl-3,4-di(4′-isopropylphenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 341.

2,5-Diphenyl-3,4-di(4′-methylphenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 340.

2,5-Diphenyl-3,4-di(4′-phenoxyphenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 343.

2,5-Diphenyl-3,4-di(4′-phenthiolphenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 344.

Diphenylmethyl-thioglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 100.

Diphenyl-pinakol (J. Palmén) **141**, 119.

2,4 Di[phenylsulfon]-1,3-dimethylbenzol (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 199.

Diphenyl-thiodiglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 112.

Dipropionyläthan (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 163.

Disulfoxydsulfid (O. Hinsberg) **142**, 137.

Dithiohydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 21.

Di-p-tolyl-disulfon (D. T. Gibson) **142**, 219.
1,5-Di[m-xylyl-4-sulfonyl]-pentan (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 199.

Edelerden, als Hauptbestandteil in einem in Deutschland vorkommenden Mineral (F. Henrich) **142**, 1.
Essigsäureanhydrid (Einwirkung auf Harnsäureglykole und ihre Äther) (H. Biltz) **141**, 218, 225, 246, 268.

d-Fenchon (Hückel u. Wunsch) **142**, 229.
Fluorborsäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 123.
Fluoride und Oxyfluoride des Schwefels (Zur Kenntnis der) (M. Trautz u. K. Ehrmann) **142**, 79.
Fluoroxyborsäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 123/127.
Fluorsulfonsäure (M. Trautz u. K. Ehrmann) **142**, 86.
Fluorverbindungen (aromatische) (G. Schiemann) **140**, 97.
p-Formylhydrozimtsäure (H. Pohl) **141**, 56.
p-Formylzimtsäure (H. Pohl) **141**, 54.
Fünfringketone (Eigenfarbe und Halochromie einiger tieffarbiger aromatischer) (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 331.

Glucokaffeesäure (Synthese der) (F. Mauthner) **142**, 149—150.
Glykolsäure-methylamid (H. Biltz) **142**, 193.
Glucosyringasäure (F. Mauthner) **142**, 150.
Grignardieren aromatischer Sulfofluoride (D. T. Gibson) **142**, 218. — (Bemerkung zur Arbeit von D. T. Gibson) (W. Steinkopf) **142**, 223.
Gynocardussäure (E. Schlutius) **142**, 58.

Harnsäureglykol (H. Biltz) **141**, 218.
Harzbestandteile des Ammoniakums (K. Kunz, H. Weidle u. K. Fischer) **141**, 350.
Hemi-mellithsäure (E. Schlutius) **142**, 53.
Heptacetylphenol-β-d-gentiobiosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 16.
Heteropolare (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 331.
Hexachlordisiloxan (Spaltung durch Acetylaceton) (H. Rheinboldt u. W. Wisfeld) **142**, 23.
Hexahydro-diacetyl-ammoresinol (K. Kunz, H. Weidle u. K. Fischer) **141**, 355.
Homosyringasäure (Synthese der) (F. Mauthner) **142**, 26/32.
Hussakit (F. Henrich) **142**, 4.
Hydantoine (Über die Bildung substituierter — aus Aldehyden u. Ketonen) (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 5.
2,2'-Hydrazotetralin (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 170.
Hydrindanon (Hückel u. Wunsch) **142**, 229.
Hydrindon (Hückel u. Wunsch) **142**, 228.
Hydrocarpussäure (E. Schlutius) **142**, 58.
Hydrosorbinsäure (E. Schlutius) **142**, 59.
2-Hydroxylamino-xylol-1,4 (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 164.

Isobutan (W. Hückel, A. Kraemer u. Fr. Thiele) **142**, 207.
Isobuttersäure-anhydrid-borfluorid (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 165.
Isobutyron (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 155.
Isonitroso-monocyanhydrin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 30.
Isonitroso-phenylaceton (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 20.

o-Jod-benzoyl-β-naphthol (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 75.
2-Jod-naphthalin-3-carbonsäure (W. Dilthey u. F. Quint) **141**, 308.

Kaffeesäure-Ester (B. Helferich u. F. Vorsatz) **142**, 191.
Kaffesäuremethylester (Darstellung des (F. Mauthner) **142**, 33.
Ketone (Synthesen mit Hilfe von Borfluorid) (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 149.
α-Keto-β-nitro-α,β-dihydro-isosafrol-oxim (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 284.

α-Keto-β-nitro-α,β-dihydro-methyl-isoeugenol-oxim (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 284.
9-Keto-10-nitromethyl-9,10-dihydrophenanthrol-10 (A. J. Jakubowitsch) **142**, 41.
Kondensier-Fraktionier-Kolben (Jos. Erdös) **142**, 145.
Konstitution und Reaktionsfähigkeit (K. Lauer) **142**, 243, 252, 258, 310.
Kupfer-o-(-p-)aminobenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) **142**, 7.
Kupplungsvorgang (Beitrag zur Kenntnis des) (W. Dilthey u. C. Blankenburg) **142**, 177.

Leukaurin (J. Tănăsescu u. T. Simonescu) **141**, 318.
Leukobenzaurin (J. Tănăsescu u. T. Simonescu) **141**, 318.
Lithiumbestimmung (A. P. Snessarew) **141**, 327.

Magnesium-o-(-m-)aminobenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) **142**, 7.
Mangan-o-(-m-,-p-)aminobenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) **142**, 7.
Menthol (Hückel u. Wunsch) **142**, 229.
4-Methoxybenzil (W. Dilthey u. P. Scheidt) **142**, 133.
3-Methoxy-5-brom-chino-1-cyanmethyd (S. P. Makarow) **141**, 80.
3-Methoxy-5-brom-1-methylaminochinomethyd (S. P. Makarow) **141**, 84.
3-Methoxy-5-brom-4-oxy-ω-nitrostyrol (S. P. Makarow) **141**, 81.
3-Methoxy-1-methylamino-chinomethyd (S. P. Makarow) **141**, 83.
3-Methoxy-4-oxy-5-brom-ω-nitrostyrol (S. P. Makarow) **141**, 86.
(3-Methoxy-4-oxy-5-bromphenyl)-methylamino-acetonitril (S. P. Makarow) **141**, 80, 81.
(3-Methoxy-4-oxy-5-bromphenyl)-methylamino-carbinol (S. P. Makarow) **141**, 78.
(3-Methoxy-4-oxy-phenyl)-methylamino-aceto-nitril (S. P. Makarow) **141**, 90.
(3-Methoxy-4-oxy-phenyl)-methylamino-carbinol (S. P. Makarow) **141**, 83.
ms-p-Methoxyphenyl-1, 2, 7, 8-dibenzoxanthenyl-hydroperoxyd (W. Dilthey u. F. Dahm) **141**, 63.
p-Methylacetophenon (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 156.
3-Methyl-1-acetyl-allantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 248.
3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäureamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 249.
3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäure-äthylester (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 257.
3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäure-methylester (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 249.
3-Methyl-5-acetylamino-hydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 285, 294.
1-Methyl-3-acetyl-5-acetylamino-hydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 287.
Methyl-acetyl-5-[methyl-acetyl-amino]-hydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 288.
3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 244, 251.
3-Methyl-allantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 248, 250, 285.
3-Methyl-allantoin-monohydrat (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 257.
Methylaminonitril (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 43.
1-Methyl-5-äthoxyl-3,7-diacetyl-hydantoylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 226, 236.
3-Methyl-7-äthyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 247, 259.
1-Methyl-9-äthyl-harnsäure (H. Biltz) **142**, 200.
Methyläthyl-hydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 28.
p-Methylbenzoyl-aceton (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 157.
Methyl-benzyl-hydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 39.
ω-Methyl-biuret (H. Biltz) **142**, 194.

Methyl-ω-brombenzyl-hydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 39.
1-Methyl-3,7-diacetyl-5-acetoxyl-hydantoylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 226, 233.
3-Methyl-1,6-diacetyl-allantoin-carbonsäureamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 261.
3-Methyl-1,7-diacetyl-5-methoxyl-hydantoylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 276.
3-Methyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 251, 254, 257, 264.
3-Methyl-2,4-diketo-hexan (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 151, 159.
Methylen-di-[äthylphenyl]-4,4′-disulfon (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 196.
Methylen-di-[1,3-dimethylphenyl]-4,4′-disulfon (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 197.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-amino-propanol (V. Bruckner) **142**, 307.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-amino-propanol-chlorhydrat (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 282/289.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-hydroxylamino-propanol-piperyliden-nitron (V. Bruckner) **142**, 309.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl-β-nitro-propanol (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 287.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetat (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 280.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-nitro-propanol-methyläther (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 279/281.
α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-(piperyliden-amino)-propanol (V. Bruckner) **142**, 307.
Methylendisulfon (D. T. Gibson) **142**, 221.
9-Methyl-harnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 246.
9-Methyl-harnsäureglykol (H. Biltz) **141**, 218/222.
1-(3-)Methyl-hydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 283 (248).
3-Methyl-hydroxonsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 285.
1-Methyl-5-methoxyl-3,7-diacetyl-hydantoylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 226, 235.
1-Methyl-5-methoxyl-hydantoylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 226, 236.
4-Methyl-3-nitro-anilin (W. Rottig) **142**, 35.
3-Methyl-oxonsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 285.
Methyl-phenyl-1,2-diketon (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 33.
1-Methyl-spirodihydantoin (H. Biltz) **141**, 222.
3-Methyl-spirodihydantoin (H. Biltz) **141**, 222, 244, 250, 261, 267.
3-Methyl-spirodihydantoin-halbhydrat (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 257, 262.
3-Methyl-spirohydantoin (H. Biltz) u. L. Loewe) **141**, 251.
3-Methyl-triäthyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 246 258, 264.
α-Methylzimtsäure (W. Dilthey u. P. Scheidt) **142**, 127.
Mineral (in Deutschland vorkommend), das Edelerden als Hauptbestandteil enthält (F. Henrich) **142**, 1.
Monoacetyl-ammoresinol (K. Kunz, H. Weidle u. K. Fischer) **141**, 354.
Mono-acetyl-1,8-dimethylallantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 280.
Monoacetyl-7,9-dimethylharnsäureglykol (H. Biltz u. L. Loewe, **141**, 229, 232.
o-Monoacetyl-3,7-dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 234.
Monoacetyl-3-methyl-5-methoxyl-hydantoylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 273.
Monoacetyl-3-methyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 246.

β-Naphthylphenyläther (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 73.
Naphthylstearinsäure (E. Schlutius) **142**, 58.

Natriumhypobromit (Einwirkung auf Dimethylpinakole) (J. Palmén) **141**, 113.
Nickel-o-(m-j-p-)aminobenzolsulfonat) (V. Čupr u. J. Širůček) **142**, 8.
ω-Nitro-acetophenon (A. J. Jakubowitsch) **142**, 43.
2-Nitroäthylbenzol-4-sulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 196.
α-(o-Nitrobenzal)-β-benzal-propionsäure (F. Schenck) **141**, 299.
p-Nitrobenzoylhydrazin-acetessigester (G. Heller u. R. Ebeling) **142**, 275.
Nitrobenzylhydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 36.
Nitro-3-brombenzolsulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 200.
Nitro-3-chlorbenzolsulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 200.
2-(3-,4-)Nitro-4',4''-dimethoxytriphenylmethan (J. Tănăsescu u. T. Simonescu) **141**, 321 (323, 324).
2-Nitro-4',4''-dioxyacetyltriphenylmethan (J. Tănăsescu u. T. Simonescu) **141**, 320.
2-(3-,4-)Nitro-4',4''-dioxybenzoyltriphenylmethan (J. Tănăsescu u. T. Simonescu) **141**, 321 (323, 324).
2-(3-,4-)Nitro-4',4''-dioxytriphenylmethan (J. Tănăsescu u. T. Simonescu) **141**, 319 (322, 324).
1-Nitro-3-hydroxylamino-benzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 176.
2-Nitro-4-(-6-)hydroxylamino-toluol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 176.
2-Nitromethyl-butanon-3-ol-2 (A. J. Jakubowitsch) **142**, 47.
4-Nitro-4'-oxybenzoylfuchson (J. Tănăsescu u. T. Simonescu) **141**, 326.
4-Nitro-4'-oxyfuchson (J. Tănăsescuu. T. Simonescu) **141**, 325/326.
meso-m-(-p-)Nitrophenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthenyl-hydroperoxyd (W. Dilthey u. F. Dahm) **141**, 62 (64).
3-Nitro-β-phenylhydroxylamin (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 166.
Nitroxylylhydroxylamin (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 165.
Nitroso-p-Xylol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 164.

Oberflächenspannung der ätherischen Öle (A. Müller) **141**, 167.
5, 6, 7, 8, 5', 6', 7', 8'-Octohydro-2, 2'-azo-naphthalin (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 169.
5, 6, 7, 8, 5', 6', 7', 8'-Octohydro 2, 2'-hydrazo-naphthaline (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 169.
Organometalle (Gesetzmäßigkeiten bei den) (R. Garzuly-Janke) **142**, 141.
Oxy-acetylendiurein-carbonsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 250.
Oxy-amidothiazol (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 22.
4-Oxybenzanthron (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 76.
p-Oxybenzylhydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 37.
Oxy-benzyl-methylhydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 19.
Oxydation des o- und m-Dinitrobenzols (K. Lauer) **142**, 310.
4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol (F. Mauthner) **142**, 30.
Oxyhydrindan (Hückel u. Wunsch **142**, 230.
7-Oxy-[phenoxazon-2-N-oxyd] (H. Eichler) **141**, 91.
Oxytriphenylmethane (J. Tănăsescu u. T. Simonescu) **141**, 311.

Paraoxyphenylphthalid (J. Tănăsescu u. T. Simonescu) **141**, 319.
Penta-methylen-hydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 28.
α-Phenäthyl-sulfinessigsäure (Bror Holmberg) **141**, 96, 97, 105.
β-Phenäthyl-thetinessigsäure (Bror Holmberg) **141**, 106.
α-Phenäthyl-thioglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 95, 103.
Phenol-β-d-glucosid (Derivate des) (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 13.
2-Phenoxy-naphthalin-3-carbonsäure (W. Dilthey u. F. Quint) **141**, 308.
2-Phenoxy-3-naphthoesäure (W. Dilthey u. F. Quint) **141**, 308.
2-Phenoxy-1-naphthyl-phenylketon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 73.

4-Phenthiol-benzophenon-4-diazoniumchlorid (W. Dilthey u. C. Blankenburg) **142**, 177.
Phenylalanin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 35.
C-Phenyl-aminoessigsäure (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 33.
Phenylarsinoxyd (polymeres) (W. Steinkopf u. Mitarb.) **141**, 301/302/303.
Phenyl-äthyl-hydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 29.
9-Phenyl-2,3-benzoxanthen (W. Dilthey u. F. Quint) **141**, 310.
Phenyl-benzoxantheniumperchlorat (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 74.
Phenylbenzoxanthenole (Die Konstitution der) (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 65, 306, 309, 310.
2'-Phenyl-4'-benzoylamino-chinolin (H. John) **139**, 100.
β-Phenylbuttersäure (E. Schlutius) **142**, 59.
Phenyldibenzoxanthenyl-hydroperoxyde (W. Dilthey u. F. Dahm) **141**, 61.
Phenyl-1-dimethylol-2,2-propanol-1 (J. Manta) **142**, 12.
β,β'-p-Phenylenacrylpropionsäure (H. Pohl) **141**, 57.
β,β'-p-Phenylenacrylpropionsäure-diäthylester (H. Pohl) **141**, 48, 59.
p-Phenylendiacrylsäure (H. Pohl) **141**, 54.
p-Phenylendiacrylsäure-diäthylester (H. Pohl) **141**, 48, 59.
m-Phenylendiarsinsäure (Reaktionen der (W. Steinkopf u. Mitarb.) **141**, 301/302.
m-Phenylendiarsintetrachlorid (W. Steinkopf u. Mitarb.) **141**, 303/304.
p-Phenylendipropionsäure (H. Pohl) **141**, 56.
p-Phenylendipropionsäure-diäthylester (H. Pohl) **141**, 48, 59.
Phenyl-hydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 29.
β-Phenylhydroxylamin (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 176.
Phenylisocrotonsäure (E. Schlutius) **142**, 59.
Phenyl-methyl-1,2-diketon (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 20.
Phenyl-methyl-hydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 28.
Phenyl-1-methyl-2-methylol-2-butandiol-1,4 (J. Manta) **142**, 12.
Phenyl-1-methyl-2-methylol-2-propanol-2 (J. Manta) **142**, 12.
9-(10-)Phenylstearinsäure (E. Schlutius) **142**, 59.
Phenyl-thiodiglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 111.
Phenyltrimethylammoniumsalze (K. Lauer) **142**, 247.
α-Phenylzimtsäurenitril (W. Dilthey u. P. Scheidt) **142**, 127/133.
Pinakol (J. Palmén) **141**, 118.
Polyglykolid (H. Biltz) **142**, 193.
Positivierte H-Atome (W. Dilthey u. P. Scheidt) **142**, 125.
1-Propyl-pyrogallol-3,5-dimethyläther (Synthese des) (F. Mauthner) **142**, 152.
Pseudonitrosite propenylhaltiger Phenoläther (Über eine neue Umwandlung der) (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 277.
Pseudothiohydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 22.
Purpur (Einfache Synthese des antiken) (W. Rottig) **142**, 35.
Pyreniumverbindungen (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 65, 306.

Quantitative spektroskopische Schnellbestimmungsmethode der Metalle (A. P. Snessarew u. Mitarb.) **142**, 237.

Reaktionskinetische Untersuchung der Sulfurierung mittels wasserhaltiger Schwefelsäure (K. Lauer u. R. Oda) **142**, 258.
Reduktion von Mono- und Poly-Nitroverbindungen (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 153.
Resazoin (H. Eichler) **141**, 91.
Resazurin (Ein neues Verfahren zur Herstellung des) (H. Eichler) **141**, 91.
β-(γ-) Resorcylsäure (K. Kunz, H. Weidle u. K. Fischer) **141**, 356.
Resorufin (H. Eichler) **141**, 91.
Rhabdophan (F. Henrich) **142**, 4.
Ringsysteme mit Parabindung (Zur Kenntnis der) (H. Heller u. R. Ebeling) **142**, 274.

Santenglykol (J. Palmén) **141**, 122.
Schwefel (Beiträge zur Chemie des)

(M. Frantz u. K. Ehrmann) **142**, 74.
Schnellbestimmung der Metalle (Quantitative spektroskopische) (A. P. Snessarew) **141**, 327.
Schwefelfluorür (M. Trautz u. K. Ehrmann) **142**, 82/97/101/111.
Schwefelhexafluorid (M. Trautz u. K. Ehrmann) **142**, 80.
Schwefeltetrafluorid (M. Trautz u. K. Ehrmann) **142**, 81.
Scovillit (F. Henrich) **142**, 4.
Spektrallinienlichtausgleicher (A. P. Snessarew u. Mitarb.) **142**, 237.
Spiro-5, 5-dihydantoin (H. Biltz) **141**, 218.
Stearonaphthalinsulfonsäure (E. Schlutius) **142**, 56.
Strontium-o-(-m-)aminobenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) **142**, 7.
Substitution aromatischer Verbindungen als polare Erscheinung oder homopolarer Kupplungseffekt (K. Lauer) **142**, 243.
Sulfofluoride (aromatische) (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 193.
Sulfohydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 21.
Sulfurierung von Benzalchlorid und Benzotrichlorid (K. Lauer) **142**, 252.
Sulfurylfluorid (M. Trautz u. K. Ehrmann) **142**, 84/89.

Terephthalaldehyd (H. Pohl) **141**, 54.
Terephthalaldehydsäure (H. Pohl) **141**, 54.
Terephthalsäure (H. Pohl) **141**, 54.
Tetraacetylbromglucose (F. Mauthner) **142**, 150.
Tetraacetylglucokaffeesäuremethylester (F. Mauthner) **142**, 150.
Tetraäthyl-spirohydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 243.
Tetrabenzoyl-phenol-β-d-glucosid) (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 20.
Tetrahydro-acetophenon (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 150, 157.
α-Tetralon (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 151.
2, 5, 2′, 5′-Tetramethylazoxybenzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 170.
2,5,2′,5′-Tetramethyl-3,3′-dinitroazoxybenzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 165.
2,4,2′,4′(4,6,4′,6′)-Tetramethyl-5,5′(3,3′)-dinitroazoxybenzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 171.
2,5,2′,5′-Tetramethyl-3,3′-dinitroazoxybenzol (K. Brand u. (J. Mahr) **142**, 171.
As-Tetramethyl-m-phenylendiarsin (W. Steinkopf u. Mitarb.) **141**, 303.
As-Tetramethyl-m-phenylendiarsindi-[oxybromid] (W. Steinkopf u. Mitarb.) **141**, 305.
1,2,3,4-Tetraphenyl-buten-2-on-1 (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 151.
Tetramethyl-spiro-dihydantoin (H. Biltz) **142**, 197, 230, 246, 252.
Thioglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 93.
Thiophenol (D. T. Gibson) **142**, 221.
Thionylfluorid (M. Trautz u. K. Ehrmann) **142**, 85.
Tiglinsäure (E. Schlutius) **142**, 59.
Titandioxyd (Einwirkung von Chlor auf) (A. V. Pamfilov u. Mitarb.) **142**, 232.
4-(6-)p-Toluolsulfonyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, (17), 18.
p-Toluol-sulfofluorid (D. T. Gibson) **142**, 219.
2,3,4-(2,3,6-)Triacetyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 16 (17).
2,3,4-Triacetyl-6-trityl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 15.
2,4,6-Triaminotoluol-Chlorhydrat (Gewinnung von) (Fr. Hein u. Fr. Wagner) **142**, 201.
2,3,4-Triacetyl-6-p-toluolsulfonyl-β-d-glucosid (P. Helferich u. F. Strauß) **142**, 17.
2,3,6-Triacetyl-4-p-toluolsulfonyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 18.
2,3,4-Tribenzoyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 21.
Tribromacetyl-harnstoff (H. Biltz) **142**, 194.
3,4,5-(2,4,6-)Tribrom-benzoesäureanilid (F. Asinger) **142** (292, 296).

2,4,6-Tribrom-benzylbromid (F. Asinger) **142**, 296.
Tribromessigsäure-methylamid (H. Biltz) **142**, 194.
Tribromxylol (H. Pohl) **141**, 53.
ω-Trichlor-acetophenon (H. Biltz) **142**, 196.
α-(2, 4, 5-Trimethoxy-phenyl)-β-hydroxylamino-propanol-methyläther (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 282/290.
α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-β-nitropropanol-methyläther (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 278/283.
1,3,9-(1,3,7-)Trimethyl-7-(-9-)acetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 245, (254).
1,3,6-Trimethyl-allantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 286.
3,6,8-Trimethyl-allantoin-carbonsäuremethylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 249.
1,3,7-Trimethyl-5-chlor-isoharnsäure (H. Biltz) **142**, 200.
Trimethylendisulfoxydsulfid-perchlorat (O. Hinsberg) **142**, 138.
γ-Trimethylentrisulfidperchlorat (O. Hinsberg) **142**, 135/137.
1,3,9-(1,3,7-)Trimethyl-harnsäure (H. Biltz) **142**, 200.
1,3,7-Trimethyl-harnsäure-glykol (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 228.
Trimethylol-bisacetophenon (J. Manta) **142**, 11.
2,3,4-Triphenyl-5-(p-anisyl)-4,5-dioxy-cyclopentan (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 348.
2,3,5-Triphenyl-4-(4-anisyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey und Mitarb.) **141**, 342.
1,2,5-Triphenyl-3-(p-anisyl)-1,5-dioxo-pentan (W. Dilthey und Mitarb.) **141**, 347.
Triphenyläthanon (H. Biltz) **142**, 196.
2,3,5-Triphenyl-4-(4-biphenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 341.
2,3,5-Triphenyl-4-(4′-dimethylaminophenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 345.
Triphenylmethyl-thioglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 102.
Triphenylsulfonmethan (D. T. Gibson) **142**, 220.
Triphenyl-vinylalkohol (H. Biltz) **142**, 196.
Trisulfoxydsulfid (O. Hinsberg) **142**, 137.
6-Trityl-2,3,4-tribenzoyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich und F. Strauß) **142**, 20.
Twitchell-Reaktiv (zur Kenntnis des) (E. Schlutius) **142**, 49.
Tyrosin (H. Th. Bucherer und V. A. Lieb) **141**, 35/37.

Uroxansäure (H. Biltz und L. Loewe) **141**, 250.

Variscit (F. Henrich) **142**, 4.
Vanilliden-methylamin (S. P. Makarow) **141**, 83, 89.
Vanilliden-nitromethan (S. P. Makarow) **141**, 90.
Vanillin-cyanhydrin (S. P. Makarow) **141**, 80.
Verseifung substituierter Benzanilide (Über die) (F. Asinger) **142**, 291.
Viscosität der ätherischen Öle (A. Müller) **141**, 167.
Viscositätsmessungen an alicyclischen Ketonen und Alkoholen (Hückel u. Wunsch) **142**, 225.

Wurtzsche Synthese (Zur Kenntnis der) (W. Hückel, A. Kraemer u. Fr. Thiele) **142**, 207.
Weinschenkit (F. Henrich) **142**, 1.

Xenotim (F. Henrich) **142**, 4.
1,4-Xylochinon (K. Brand und J. Mahr) **142**, 164.
m-Xylyl-phenylsulfon (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 198.

Zimtsäure (E. Schlutius) **142**, 59.
Zink-o-(-m-)aminobenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) **142**, 7.

Formelregister

C-Gruppe

CH_3OBF_3K Borfluorid-monomethyl-kalium-alkoholat (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 144.

C_2-Gruppe

$C_2H_2O_4BF_3$ Borfluorid-oxalsäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 147.

C_3-Gruppe

$C_3H_7O_2N$ Glykolsäure-methylamid (H. Biltz) **142**, 193.

— 3 IV —

$C_3H_4ONBr_3$ Tribromessigsäure-methylamid (H. Biltz) **142**, 194.

C_4-Gruppe

$C_4H_4O_4BF_3$ Borfluorid-maleinsäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 148.
$C_4H_6O_4BF_3$ Borfluorid-bernsteinsäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 148.
$C_4H_{10}O_3BF_3$ Dioxan-borfluorid-monohydrat (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 141.
$C_4H_{12}O_4BF_3$ Dioxan-borfluorid-dihydrat (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 139/140.

— 4 V —

$C_4H_{10}O_2Cl_2BF_3$ Borfluorid-β-chloräthylalkohol (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 144/145.

C_5-Gruppe

$C_5H_9O_4N$ 2-Nitromethyl-butanol-3-ol-2 (A. J. Jakubowitsch) **142**, 47.

C_6-Gruppe

$C_6H_4Cl_4As_2$ m-Phenylendiarsintetrachlorid (W. Steinkopf u. Mitarb.) **141**, 304.
$(C_6H_5OAs)_x$ Phenylarsinoxyd (polymeres) (W. Steinkopf u. Mitarb.) **141**, 303.
$C_6H_6O_4N_4$ 3-Methyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 267.

$C_6H_9O_3N_3$ 3-Methyl-5-acetylamino-hydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 294.

$C_6H_{14}O_4N_4$ α-Acetylamino-ω-methylhydantoinsaures Ammonium (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 295.

— 6 V —

$C_6H_4O_2FBrS$ m-Brombenzolsulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 200.

$C_6H_4O_2FClS$ m-Chlorbenzolsulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 200.

— 6 VI —

$C_6H_3O_4NFClS$ Nitro-3-chlorbenzolsulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 200.

$C_6H_3O_4NFBrS$ Nitro-3-brombenzolsulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 200.

C_7-Gruppe

$C_7H_4Br_4$ 2,4,6-Tribrom-benzylbromid (F. Asinger) **142**, 296.

$C_7H_{14}O$ Cyclopentylessigsäure (W. Hückel u. W. Gelmroth) **142**, 205.

— 7 III —

$C_7H_8O_3N_4$ 3,7-Dimethyl-harnsäure (H. Biltz) **142**, 199.

$C_7H_{10}O_4N_4$ 3-Methyl-1-acetyl-allantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 255.

— 7 IV —

$C_7H_6O_2BF_3$ Borfluorid-benzoesäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 147.

$C_7H_6O_5Cl_2S$ Benzalchlorid-sulfosäure (K. Lauer) **142**, 257.

C_8-Gruppe

$C_8H_7O_3N$ ω-Nitro-acetophenon (A. J. Jakubowitsch) **142**, 44.

$C_8H_8O_3N_2$ 1,3-Dimethyl-4-nitro-6-nitroso-benzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 167. — 1,4-Dimethyl-2-nitro-6-nitroso-benzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 165.

$C_8H_8O_5N_4$ 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 253.

$C_8H_{10}O_3N_2$ 1,4-Dimethyl-2-nitro-6-hydroxyl-amino-benzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 164. — 1,3-Dimethyl-4-nitro-6-hydroxylamino-benzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 166.

$C_8H_{10}O_5N_4$ Diacetyl-allantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 291.

$C_8H_{11}O_4N_3$ 1-Acetyl-3-methyl-5-acetylamino-hydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 292.

$C_8H_{11}O_5N_3$ 7-Acetyl-3-methyl-5-methoxyl-hydantoylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 276.

$C_8H_{11}O_5N_5$ 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-carbonsäureamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 260.

$C_8H_{12}O_4N_4$ 1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 282.

— 8 IV —

$C_8H_8O_2BF_3$ Borfluorid-phenylessigsäure (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 147.

$C_8H_9O_2FS$ Äthylbenzol-4-sulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 195.

$C_8H_{16}O_4BF_3$ Borfluorid-isobuttersäure (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 165.

— 8 V —

$C_8H_8O_4NFS$ 2-Nitroäthylbenzol-4-sulfofluorid (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 196.

C_9-Gruppe

$C_9H_{10}O_5N_4$ 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 279. — 1,9-Dimethyl-3-acetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 242.

$C_9H_{11}O_2N$ Vanilliden-methylamin (S. P. Makarow) **141**, 89.

$C_9H_{11}O_3N$ Tyrosin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 38.

$C_9H_{11}O_5N_3$ 1-(3-; 7-)Äthyl-3,7-(1,7-; 1,3-)dimethylkaffolid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 244.

$C_9H_{12}O_4N_4$ Tetramethyl-spiro-dihydantoin (H. Biltz) **142**, 198.

$C_9H_{12}O_5N_4$ Diacetyl-3-methyl-allantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 290.

$C_9H_{12}O_6N_4$ Monoacetyl-7,9-dimethyl-harnsäureglykol (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 229. — 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäure-methylester (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 256.

$C_9H_{13}O_4N_3$ 1-Acetyl-3-methyl-5-[methyl-acetyl-amino]-hydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 296.

$C_9H_{15}O_6N$ 3,5-Dimethyl-4-nitro-heptandion-2,6-diol-3,5 (A. J. Jakubowitsch) **142**, 48.

— 9 IV —

$C_9H_8O_3NBr$ 5-Brom-vanillin-cyanhydrin (S. P. Makarow) **141**, 88.

$C_9H_8O_4NBr$ 3-Methoxy-4-oxy-5-brom-ω-nitrostyrol (S. P. Makarow) **141**, 86.

$C_9H_{10}O_2NBr$ 3-Methoxy-5-brom-1-methylamino-chinomethyd (S. P. Makarow) **141**, 85.

$C_9H_{12}O_3BrN$ (3-Methoxy-4-oxy-5-brom-phenyl)-methylamino-carbinol (S. P. Makarow) **141**, 84.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_{10}O_3$ p-Formylhydrozimtsäure (H. Pohl) **141**, 57.

$C_{10}H_{10}O_4$ Kaffesäuremethylester (F. Mauthner) **142**, 34.

$C_{10}H_{12}O_5$ Homosyringasäure (F. Mauthner) **142**, 32.

— 10 III —

$C_{10}H_9O_4N_3$ Nitrobenzylhydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 37.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ Benzylhydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 36.

$C_{10}H_{10}O_4N_2$ α,β-Diketo-α,β-dihydro-isosafrol-dioxim (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 284.

$C_{10}H_{10}O_4S$ Phenyl-thiodiglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 111.

$C_{10}H_{10}O_5N_2$ α-Keto-β-nitro-α, β-dihydro-isosafrol-oxim (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 284.

$C_{10}H_{10}O_6N_4$ 3-Methyl-1-9-diacetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 258.

$C_{10}H_{12}O_2N$ (3-Methoxy-4-oxy-phenyl)-methylamino-aceto-nitril (S. P. Makarow) **141**, 90.

$C_{10}H_{12}O_2S$ β-Phenäthyl-thioglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 103.

$C_{10}H_{12}O_3S$ α-Phenäthyl-sulfinessigsäure (Bror Holmberg) **141**, 96. — β-Phenäthyl-sulfinessigsäure (Bror Holmberg) **141**, 106.

$C_{10}H_{12}O_4S$ α-Phenäthyl-sulfonessigsäure (Bror Holmberg) **141**, 97.

$C_{10}H_{13}O_5N_3$ 1-Acetyl-3-methyl-5-[diacetyl-amino]-hydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 293.

$C_{10}H_{12}O_5N_4$ 1, 3, 9-Trimethyl-7-acetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 245.

$C_{10}H_{13}O_6N_3$ 1, 3-Dimethyl-5-acetoxyl-7-acetyl-uramil (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 238. — 3-Methyl-1, 7-diacetyl-5-methoxyl-hydantoylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 276. — 1-Methyl-5-methoxyl-3, 7-diacetyl-hydantoylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 236.

$C_{10}H_{13}O_6N_5 . H_2O$ 3-Methyl-1, 6-diacetyl-allantoin-carbonsäureamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 261.

$C_{10}H_{14}O_4S_2$ 2, 4-Di-[methylsulfon]-1, 3-dimethylbenzol (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 198.

$C_{10}H_{14}O_5N_4$ 1, 8-Dimethyl-3, 6-diacetyl-allantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 281.

$C_{10}H_{14}O_6N_4$ 3, 7-Dimethyl-4-acetoxyl-5-methoxyl-4, 5-dihydroharnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 235. — 3, 9-Dimethyl-4-acetoxyl-5-methoxyl-4, 5-dihydroharnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 274.

$C_{10}H_{16}O_4N_4$ 1, 8-Dimethyl-6-acetyl-4-äthoxyl-acetylendiurein (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 298.

— 10 IV —

$C_{10}H_{11}O_2N_2Br$ (3-Methoxy-4-oxy-5-brom-phenyl)-methylamino-aceto-nitril (S. P. Makarow) **141**, 88.

$C_{10}H_{16}O_2Br_2As_2$ As-Tetramethyl-m-phenylendiarsin-di-[oxybromid] (W. Steinkopf u. Mitarb.) **141**, 305.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_{12}O_2$ p-Methylbenzoyl-aceton (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 157.

$C_{11}H_{12}O_6$ Carbomethoxysyringaaldehyd (F. Mauthner) **142**, 30.

$C_{11}H_{16}O_3$ Phenyl-1-dimethylol-2, 2-propanol-1 (J. Manta) **142**, 12.

— 11 III —

$C_{11}H_{12}O_2S$ Cinnamyl-thioglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 109.

$C_{11}H_{12}O_2N_2$ Methyl-benzyl-hydantoin (H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb) **141**, 39.

$C_{11}H_{12}O_3S$ Cinnamyl-sulfinessigsäure (Bror Holmberg) **141**, 109.

$C_{11}H_{12}O_6N_4$ 1, 7-Dimethyl-3, 9-diacetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 278. — 1, 9-Dimethyl-3, 7-diacetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 242.

$C_{11}H_{13}O_7N_3$ 1-Methyl-3,7-diacetyl-5-acetoxyl-hydantoylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 234.

$C_{11}H_{14}O_3S$ Dihydrocinnamyl-sulfinessigsäure (Bror Holmberg) **141**, 107.

$C_{11}H_{14}O_7N_4$ 1,3-Dimethyl-4,5-diacetoxyl-4,5-dihydro-harnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 237. — 3,7-Dimethyl-4,5-diacetoxyl-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 232. — 3,9-Dimethyl-4,5-diacetoxyl-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 277. — 7,9-Dimethyl-4,5-diacetoxyl-4,5-dihydro-harnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 230.

$C_{11}H_{15}O_3N.HCl$ α-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-β-amino-propanol-chlorhydrat (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 290.

$C_{11}H_{15}O_5N$ α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 287.

$C_{11}H_{15}O_6N_3$ 1-Methyl-5-äthoxyl-3,7-diacetyl-hydantoylamid (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 236.

$C_{11}H_{16}O_4N_4$ 1,9-Dimethyl-3,7-diäthyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe **141**, 243.

$C_{11}H_{16}O_6N_4$ 1,3-Dimethyl-4-acetoxyl-5-äthoxyl-dihydroharnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 239. — 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäureglykol-dimethyläther (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 273.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{10}O_4$ p-Formylzimtsäure (H. Pohl) **141**, 55.

$C_{12}H_{12}O_2$ 2-Acetyl-tetralon-1 (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 158.

$C_{12}H_{12}O_4$ β,β′-p-Phenylenacrylpropionsäure (H. Pohl) **141**, 57.

$C_{12}H_{14}O_4$ p-Phenylendipropionsäure (H. Pohl) **141**, 56.

$C_{12}H_{14}O_5$ Anhydro-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 19.

— 12 III —

$C_{12}H_{14}O_4S$ β-Phenäthyl-thetinessigsäure (Bror Holmberg) **141**, 107.

$C_{12}H_{14}O_5N_2$ α,β-Diketo-α,β-dihydro-asaron-glyoximperoxyd (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 283.

$C_{12}H_{14}O_6N_4$ 3-Methyl-7-äthyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 259.

$C_{12}H_{16}O_7N_4$ 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-acetoxyl-5-methoxyl-4,5-dihydro-harnhäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 275.

$C_{12}H_{18}O_4N_4$ 3-Methyl-triäthyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 258.

$C_{12}H_{18}O_5N_4$ 1,8-Dimethyl-3,6-diacetyl-4-äthoxyl-acetylendiurein (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 297.

$C_{12}H_{19}O_3N.HCl$ α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-amino-propanol-methyläther-chlorhydrat (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 289.

— 12 IV —

$C_{12}H_{14}O_7B_3F_9$ Diacetessigsäure-anhydrid-borfluorid (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 162.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_{19}O_6N$ α-(Trimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-methyläther (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 283.

$C_{13}H_{18}O_7N_4$ 7,9-Diäthyl-4,5-diacetoxyl-4,5-dihydro-harnsäure (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 231.

$C_{13}H_{20}O_4N_4$ Tetraäthyl-spirodihydantoin (H. Biltz u. L. Loewe) **141**, 244.

$C_{13}H_{21}O_5N$ α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-β-hydroxylamino-propanol-methyläther (V. Bruckner u. E. Vinkler) **142**, 290.

— 13 IV —

$C_{13}H_8ONBr_3$ 2,4,6-Tribrom-benzoesäure-anilid (F. Asinger) **142**, 297.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{14}O_2S$ m-Xylyl-phenylsulfon (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 198. — p-Äthylphenyl-phenylsulfon (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 197.

$C_{14}H_{14}O_2N_4$ Bis-(p-aminobenzoyl)-hydrazid (G. Heller u. R. Ebeling) **142**, 276.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{18}O_9$ Glucokaffeesäure (F. Mauthner) **142**, 151.

— 15 III —

$C_{15}H_{11}O_4N$ 9-Keto-10-nitromethyl-9,10-dihydrophenanthrol-10 (A. J. Jakubowitsch) **142**, 42.

$C_{15}H_{14}O_2S$ Diphenylmethyl-thioglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 101.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{18}O_7$ Diacetyl-anhydro-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 20.

— 16 III —

$C_{16}H_{14}O_4S$ Diphenyl-thiodiglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 112.

$C_{16}H_{16}O_4N_2$ 1,4-Dinitro-2,3-diphenylbutan (A. J. Jakubowitsch) **142**, 45.

$C_{16}H_{16}O_5N_4$ 2,5,2′,5′-Tetramethyl-3,3′-dinitro-azoxybenzol (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 165.

— 16 IV —

$C_{16}H_{14}O_2NCl$ 4-Dimethylamino-4-chlor-benzil (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 345.

$C_{16}H_{26}O_5B_3F_9$ Isobuttersäure-anhydrid-borfluorid (H. Meerwein u. D. Vossen) **141**, 165.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{10}O_2$ 2,3-Benzoxanthon (W. Dilthey u. F. Quint) **141**, 309.

$C_{17}H_{12}O_3$ 2-Phenoxy-naphthalin-3-carbonsäure (W. Dilthey u. F. Quint) **141**, 309.

$C_{17}H_{16}O_6$ Benzoylhomosyringasäure (F. Mauthner) **142**, 31.

— 17 III —

$C_{17}H_{11}O_2J$ o-Jod-benzoyl-β-naphthol (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 75.

$C_{17}H_{13}O_4N$ α-Benzal-β-(o-nitrobenzal)-propionsäure (F. Schenck) **141**, 300.

$C_{17}H_{20}O_4S_2$ Methylen-di-[1,3-dimethylphenyl]-4,4′ disulfon (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 197. — Methylen-di-[äthylphenyl]-4,4′-disulfon (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 196.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{22}O_9$ 2, 3, 6-Triacetyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 18. — 2,3,4-Triacetyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 16.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{22}O_8S$ 6-p-Toluolsulfonyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 17.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{22}N_2$ 5,6,7,8,5′,6′,7′,8′-Octohydro-2,2′-azo-naphthalin (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 169.

$C_{20}H_{24}N_2$ 2,2′-Hydrazotetralin (K. Brand u. J. Mahr) **142**, 170.

— 20 III —

$C_{20}H_{18}O_4S_2$ 2,4-Di[phenylsulfon]-1,3-dimethylbenzol (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 199.

— 20 IV —

$C_{20}H_{38}O_3BF_3$ Cineol-borfluorid-monohydrat (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 140.

$C_{20}H_{40}O_4BF_3$ Cineol-borfluorid-dihydrat (H. Meerwein u. W. Pannwitz) **141**, 139.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{18}O_2S$ Triphenylmethyl-thioglykolsäure (Bror Holmberg) **141**, 102.

$C_{21}H_{28}O_4S_2$ 1,5-Di[m-xylyl-4-sulfonyl]-pentan (W. Steinkopf u. R. Hübner) **141**, 199.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{16}O_2$ 2-Phenoxy-1-naphthyl-phenylketon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 74. — Phenylbenzoxanthenol (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 75, 310.

— 23 III —

$C_{23}H_{15}O_5Cl$ Phenyl-benzoxantheniumperchlorat (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 74.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{30}O_4$ Ammoresinol (K. Kunz, H. Weidle u. K. Fischer) **141**, 355.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{28}O_{11}S$ 2,3,6-(2,3,4-)Triacetyl-4-(-6-)p-toluolsulfonyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 18, (17).

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{12}O_5$ Monoacetyl-ammoresinol (K. Kunz, H. Weidle u. K. Fischer) **141**, 354.

$C_{26}H_{24}O_8$ Dibenzoyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 22.

— 26 III —

$C_{26}H_{18}O_2S_2$ 4,4′-Di-phenthiol-benzil (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 344.

C_{27}-Gruppe

$C_{27}H_{17}O_3Cl$ meso-o-Chlorphenyl-1,1,2,7,8-dibenzoxanthenyl-hydroperoxyd (W. Dilthey u. F. Dahm) **141**, 62.

$C_{27}H_{17}O_5N$ meso-m-Nitrophenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthenyl-hydroperoxyd (W. Dilthey u. F. Dahm) **141**, 62.

C_{28}-Gruppe

$C_{28}H_{18}O_5$ ms-p-Nitrophenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthenyl-hydroperoxyd (W. Dilthey u. F. Dahm) **141**, 64.

$C_{28}H_{34}O_6$ Diacetyl-ammoresinol (K. Kunz, H. Weidle u. K. Fischer) **141**, 353.

$C_{28}H_{40}O_6$ Hexahydro-diacetyl-ammoresinol (K. Kunz, H. Weidle u. K. Fischer) **141**, 355.

C_{29}-Gruppe

$C_{29}H_{18}OBr_2$ 2,5-Diphenyl-3,4-di-(4-brom-phenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 346.

C_{30}-Gruppe

$C_{30}H_{22}O_2$ 2,3,5-Triphenyl-4-(4-anisyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 342. — 2-(p-Anisyl)-3,4,5-triphenyl-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 349.

$C_{30}H_{24}O$ 2-(p-Anisyl)-3,4,5-triphenyl-cyclopentadien (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 349.

$C_{30}H_{26}O_3$ 1,2,5-Triphenyl-3-(p-anisyl)-1,5-dioxo-pentan (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 347.

$C_{30}H_{28}O_3$ 2,3,4-Triphenyl-5-(p-anisyl-4,5-dioxy-cyclopentan) (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 348.

C_{31}-Gruppe

$C_{31}H_{24}O$ 2,5-Diphenyl-3,4-di-(4′-methylphenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 340.

$C_{31}H_{24}O_3$ 2,5-Diphenyl-3,4-di-(4-anisyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 342.

— 31 III —

$C_{31}H_{25}ON$ 2,3,5-Triphenyl-4-(4′-dimethylaminophenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 345.

— 31 IV —

$C_{31}H_{24}NOCl$ 2,5-Diphenyl-3-(4′-chlorphenyl)-4-(4′-dimethylaminophenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 346.

C_{33}-Gruppe

$C_{33}H_{22}O$ ms-p-Biphenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthen (W. Dilthey und F. Dahm) **141**, 62.

$C_{33}H_{28}O_3$ 2,5-Diphenyl-3,4-di-(4′-äthoxyphenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 343.

$C_{33}H_{28}O_9$ 2,3,4-Tribenzoyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich und F. Strauß) **142** 21.

C_{35}-Gruppe

$C_{35}H_{24}O$ 2,3,5-Triphenyl-4-(4-biphenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 342.

$C_{35}H_{32}O$ 2,5-Diphenyl-3,4-di(4′-isopropylphenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb. **141**, 341.

C_{37}-Gruppe

$C_{37}H_{36}O_9$ 2,3,4-Triacetyl-6-trityl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 15.

C_{38}-Gruppe

$C_{38}H_{38}O_6$ Dibenzoyl-ammoresinol (K. Kunz, H. Weidle und K. Fischer) **141**, 355.

— 38 III —

$C_{38}H_{32}N_2O$ 2-(p-Anisyl)-3,4,5-triphenyl-cyclopentadienon dimethylaminoanil (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 349.

$C_{38}H_{36}O_6Cl_2$ Di-(p-chlorbenzoyl)-ammoresinol (K. Kunz, H. Weidle und K. Fischer) **141**, 355.

C_{40}-Gruppe

$C_{40}H_{32}O_{10}$ Tetrabenzoyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich und F. Strauß) **142**, 20.

— 40 III —

$C_{40}H_{29}NO_5 + H_2O$ 3-Benzoylamino-4′,4″-dioxybenzoyl-triphenylmethan (J. Tănăsescu u. T. Simonescu) **141**, 324.

C_{41}-Gruppe

$C_{41}H_{28}O$ 2,5-Diphenyl-3,4-di(4-biphenyl-)cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 342.

$C_{41}H_{28}O_3$ 2,5-Diphenyl-3,4-di(4′-phenoxyphenyl)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 343.

— 41 III —

$C_{41}H_{28}OS_2$ 2,5-Diphenyl-3,4-di(4′-phenthiolphenyl)-cyclopentadienon(W. Dilthey u. Mitarb.) **141**, 344.

C_{52}-Gruppe

$C_{52}H_{42}O_9$ 6-Trityl-2,3,4-tribenzoyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. F. Strauß) **142**, 21.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
I. v. W. g. Pl. 2 Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. Printed in Germany

JUL 24 1935

NEUE FOLGE · BAND 142 · HEFT 11—12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18B

Ausgegeben am 28. Juni 1935